



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline : *Génie Electrique – Ingénierie des Plasmas de Décharge*

Présentée et soutenue par *Louison MAECHLER*

Le *25 mai 2010*

Titre : *Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge
à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique*

*-
Applications aux films multicouches*

JURY

JP. CAMBRONNE
Ph. SUPIOT
M. TATOULIAN
F. MASSINES
D. RUCH
S. MARTIN
N. GHERARDI

*Professeur, université Toulouse III, Toulouse
Professeur, Université Lille I, Lille
Professeur, ENSCP, Paris
Directeur de Recherche CNRS, PROMES, Perpignan
Chargé de direction, CRP Henri Tudor, Luxembourg
Ingénieur R&D, CEA, Grenoble
Chargé de Recherche CNRS, LAPLACE, Toulouse*

*Président
Rapporteur
Rapporteur
Membre
Membre
Membre
Directeur de thèse*

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunications, du système au nanosystème*

Unité de recherche : *Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (UMR 5213)*

Directeur de Thèse : *Nicolas GHERARDI*

Rapporteurs : *Philippe SUPIOT, Michaël TATOULIAN*

A mon père...

Remerciements

La première personne que je tiens à remercier est Nicolas Gherardi, 'the big chief', qui a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en gardant un œil critique et avisé. Plus qu'un encadrant, je crois avoir trouvé en toi un ami qui m'a aidé aussi bien dans le travail que dans la vie lorsque j'en avais besoin, et pour tout ça je ne te remercierai jamais assez.

J'adresse mes remerciements à Mr Philippe Supiot, Professeur à l'Université Lille I ainsi qu'à Mr Michäel Tatouliau, Professeur à l'ENSCP Chimie Paris Tech, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et en participant au jury de cette thèse en tant que rapporteurs. Je tiens également à remercier Steve Martin, Ingénieur R&D au CEA de Grenoble et David Ruch, Chargé de direction au CRP Henri Tudor du Luxembourg, pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse.

Je remercie aussi Françoise Massines et Jean-Pascal Cambronnie pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, mais également pour leur sympathie.

Je remercie également Nicolas N, qui, entre deux maltraitances gratuites, m'a soutenu, aidé et remonté le moral, et pour tout ça je t'en suis reconnaissant.

Je voudrais remercier également toute l'équipe MPP, probablement l'équipe la plus 'cool' de tout le LAPLACE, pour les moments de joies et de rires nombreux tout au long de ces quatre années. Je tiens particulièrement à remercier, classé par ordre de calvitie, Bernard D, pour ses conseils et son accessibilité, Patrice R, pour son soutien inconditionnel aux doctorants, Hubert C, pour son attitude toujours 'Rock and Roll' et Richard C, mon maître en matière de 'boboïtude'.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LAPLACE, du moins le bât 3R3... Je pense particulièrement aux benoits S et L, à Cédric T et bien évidemment à Alain B, garde fou de nos manip. Côté enseignement, je tiens à te remercier Vassant pour ton soutien.

Un grand merci également à mes amis laborantins classés du plus au moins cirrhotique, Raphaël le rital (je te garde une place sous le Vercors mecton...), Antoine, alias 'tony le fou' (tu es fin prêt pour me succéder...), Hugues & Benoit 'mes compagnons de misère', Nadine et son amour incommensurable pour le Tariquet, Mélisa 'grrrrrrrrrr', le chevaleresque Damien, Moustafa 'recherché par Interpol', Monsieur Frédéric Bras, les éternels jeun's, David, Richard et Philippe et pour finir Sonia dont la cirrhose augmente dangereusement jour après jour...

Je salue également Isabelle, merci zaza pour les nombreux verres qui ont scellé notre amitié ; les 2% ex-toulousains, mon 'bro' Christian à qui je dois énormément et ma 'sexy nerd' Maria. Et enfin, ma famille de substitution, Françoise, Pauline, Osar et Ibrahim qui me manquent déjà beaucoup trop.

Un grand merci également à ma famille et à ma belle-famille, particulièrement à mon autre moi, José, et à mes belle-sœurs adorées, Laurence et Caroline. J'embrasse de tout mon cœur également la dernière génération, Yann, Maxence, Guilhem et ma Chloé...

Le plus fort de mes remerciements est pour ma Stéphanie, mon âme sœur. Tu colores ma vie tous les jours, et même dans les moments les plus difficiles tu sais me rendre heureux, merci à toi...

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Phénoménologie - de la physique de la décharge aux dépôts de couches minces.....	7
I. Les plasmas	7
II. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la pression atmosphérique : état de l'art.....	8
II-1. Les AP-PECVD basés sur les décharges couronnes	9
II-2. Les AP-PECVD basées sur les DBD	9
II-2-1. Les décharges homogènes contrôlées par barrières diélectriques (DBDH)	12
II-2-2. Les jets plasmas basés sur les DBD.....	14
II-3. Les AP-PECVD basés sur les jets Radio-Fréquence et Micro-Onde	15
II-3-1. Les jets Radio-Fréquence.....	15
II-3-2. Les jets Micro-ondes.....	16
II-4. Objectifs du projet doctoral et conclusions	17
III. Définitions et caractéristiques des Décharges contrôlées par Barrières Diélectriques (DBD). 18	
III-1. DBD filamenteuse	19
III-1-1. Principe du claquage de type streamer	19
III-1-2. Structure spatiale et caractéristiques électriques de la décharge filamenteuse	20
III-2. Décharge homogène à la Pression atmosphérique	21
III-2-1. Structure spatiale et caractéristiques électriques	21
III-2-2. Principe de claquage dans les décharges homogènes	23
IV. Propriétés des dépôts de couches minces obtenus par procédés DBD à partir de monomères organosiliciés	28
IV-1. Dépôts de couches minces par DBD à la pression atmosphérique	28
IV-2. Mécanismes de dépôts.....	32
Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisations.....	39
I. Dispositif expérimental.....	39
I-1. Enceinte et cellule de décharge	39
I-1-1. Système d'excitation	40
I-1-2. Alimentation en gaz.....	41
I-2. Données concernant le flux gazeux.....	43
I-3. Caractérisation de la décharge.....	44
I-3-1. Caractérisation électrique	44
I-3-2. Caractérisation optique par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO)	46
II. Outils de caractérisation des couches minces	47
II-1. Analyses morphologiques des films	47
II-1-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	47
II-1-2. Microscopie à Force Atomique (AFM)	47
II-2. Analyses physicochimiques.....	48
II-2-1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)	48
II-2-2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	48
II-2-3. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)	49
II-3. Analyses ellipsométriques & profilométrie	49
II-4. Etude des propriétés mécaniques et barrières.....	50
Chapitre III : Dépôts de couches minces par DTPA en mélange N_2/HMDSO et N_2/HMDSO/N_2O.....	55
I. Conditions expérimentales d'obtention des dépôts par DTPA	55
II. Analyse de la phase gazeuse	56

II-1. Etude du mélange N ₂ /HMDSO	56
II-2. Etude du mélange N ₂ /HMDSO/N ₂ O	60
II-3. Conclusion.....	61
III. Analyse de la phase solide	62
III-1. Observations structurales : imageries, rugosités de surface, profils de dépôts et densités	62
III-2. Etude physico-chimique des dépôts obtenus en mélange N ₂ /HMDSO	68
III-2-1. Analyse FTIR – attribution des pics.....	69
III-2-2. Influence du temps de résidence sur les spectres IR.....	72
III-2-3. Analyse XPS – étude en fonction de la position	74
III-2-4. Corrélation XPS et FTIR & discussions	79
III-3. Etude physico-chimique des dépôts obtenus en mélange N ₂ /HMDSO/N ₂ O	80
III-3-1. Analyse FTIR – attribution des pics.....	80
III-3-2. Influence du temps de résidence sur les spectres IR.....	83
III-3-3. Analyse XPS – étude en fonction du temps de résidence	85
III-3-4. Corrélation XPS et FTIR & discussions	87
III-4. Etude des propriétés optiques des couches minces par ellipsométrie	88
III-5. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation	92
III-6. Etude de l'influence du recuit thermique.....	94
III-6-1. Influence du recuit thermique sur les films organiques.....	94
III-6-2. Influence du recuit thermique sur les films inorganiques	96
III-6-3. Influence du recuit thermique sur les paramètres ellipsométriques	99
III-7. Discussion et conclusion	102
Chapitre IV : Dépôts de couches minces par DLPA en mélange He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O....	107
I. Conditions expérimentales des dépôts obtenus en DLPA	107
I-1. Conditions expérimentales standards	107
I-2. Nature des substrats permettant l'obtention d'une DLPA	108
II. Analyse de la phase gaz	108
II-1. Analyse de la décharge en hélium pur	109
II-1-1. Etude spectroscopique des plasmas de HMDSO avec ou sans espèces oxydantes	112
III. Analyse de la phase solide	117
III-1. Etude des profils de vitesse de dépôts	118
III-2. Etude physico-chimique des couches minces.....	119
III-2-1. Etude physico-chimique des couches minces obtenus en mélange He/HMDSO	119
III-2-2. Etude physico-chimique des couches minces obtenus en mélange He/HMDSO/N ₂ O	122
III-3. Discussion	130
III-3-1. La dissociation de HMDSO.....	130
III-3-2. Le transport vers la surface :	132
III-3-3. Les processus d'oxydation.....	135
III-4. Conclusions.....	136
Chapitre V : Etudes et applications des multicouches déposées par Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique	139
Chapitre V : Etudes et applications des multicouches déposées par Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique	141
I. Du dépôt en statique aux dépôts en défilement	141
II. Etude des profils de composition chimique des multicouches sur polymère	142
III. Etude des propriétés barrières	144
III-1. Pouvoir barrière des monocouches.....	144
III-2. Epaisseur critique des systèmes (PET/organique/inorganique)	145

III-3. Empilement multicouches	148
III-4. Synthèse	149
IV. Application aux films antibuées	150
IV-1. Quantité d'amines dans les couches organiques et inorganiques déposées par DTPA	151
IV-2. Réalisation des couches antibuées - Protocole expérimental.....	152
IV-3. Propriétés des couches antibuées.....	152
V. Conclusion	153
 Conclusion générale	 157
 Bibliographie.....	 163
 Annexe A : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)	 175
Annexe B : Spectroscopie Ellipsométrique.....	178
Annexe C : Réalisation des couches antibuées - Protocole expérimentale	181
V-1-2. Protocole expérimentale.....	181
V-1-3. Matériels utilisés & présentation du procédé de dépôt par spin-coating.....	182

-

Liste des Figures, Tableaux et Abréviations

Liste des figures

Figure I-1 : (a) Décharge Couronne configuration pointe-plan (b) Schéma du procédé AP-PECVD de Li et al. [2]	9
Figure I-2 : Générateur d'ozone de Siemens [6] – 1858	10
Figure I-3 : Décharge DBD : configuration pointe-plan [9], plan-plan [10], lit fixe [11], cylindrique [11]	11
Figure I-4: Procédé Corona : la décharge se développe entre le rouleau qui tourne avec le film et l'électrode à haute tension	11
Figure I-5 : (a) Schéma du procédé DBD de Prat et al. [39] (b) Schéma du système APPLD de Dow Corning	13
Figure I-6 : Schéma du procédé AP-PECVD de Vinogradov et al. [63]	14
Figure I-7: Schéma du procédé ULS (AcXys Technologies) de Sindzingre et al. [65]	15
Figure I-8 : (a) Schéma du procédé AP-PECVD de Moravej et al. [66, 67] (b) Schéma du procédé AP-PECVD de Koide et al. [68]	16
Figure I-9 : (a) Schéma du procédé CYRANNUS-I (b) schéma de la cavité résonnante de Brown et al. [75]	17
Figure I-10 : (a) Exemple de configuration de DBD avec 2 diélectriques solides ; (b) schéma électrique équivalent correspondant	18
Figure I-11 : Développement d'un canal de décharge filamentaire avec : (a) transition avalanche-streamer, (b) propagation du streamer vers la cathode, (c) formation du canal de micro-décharge.	19
Figure I-12 : Photographie d'une décharge filamentaire (temps de pose : 10 ns)	20
Figure I-13 : Caractéristiques électriques d'une décharge filamentaire dans l'azote	21
Figure I-14 : Photographies rapides (a) d'une décharge de Townsend dans l'azote et (b) d'une décharge Luminescente dans l'hélium prises au maximum du courant avec un temps de pause de 10 ns	21
Figure I-15 : Caractéristique tension- courant des différents régimes de décharge en courant continu à faible pression	22
Figure I-16 : Tension appliquée (V_{alim}), tension gaz (V_g), et courant de décharge (I_d), dans (a) le cas d'une décharge de Townsend dans l'azote (b) le cas d'une décharge Luminescente dans l'hélium	22
Figure I-17 : Comparaison des caractéristiques électriques expérimentales (symboles) et modélisées (traits) d'une décharge de Townsend	23
Figure I-18 : Variation spatiale de la densité d'ions et d'électrons et champ électrique réduit modélisés au maximum de courant en décharge de Townsend	24
Figure I-19 : Modélisation des flux de métastables et d'ions sur un des diélectriques durant une période en DTPA	24
Figure I-20 : Densité électronique modélisée, moyennée dans l'espace inter-électrodes en fonction du temps, en décharge de Townsend	25
Figure I-21 : Variation spatiale de la densité d'ions et d'électrons et champ électrique modélisés au maximum de courant en Décharge Luminescentes d'hélium [29]	27
Figure I-22 : Principe d'obtention d'une (a) DTPA dans l'azote (basée sur l'émission secondaire induite par les métastables) et dans une (b) DLPA dans les gaz rares (basée sur une forte contribution de l'ionisation Penning)	28
Figure I-23 : Images AFM d'un dépôt réalisé par (a) DBD filamentaire et (b) DBD homogène	29
Figure I-24 : Représentation schématique des étapes clés durant un procédé PECVD	29
Figure I-25 : Photographies MEB en coupe (a) en entrée de décharge, (b) au maximum de dépôt dans le cas d'un dépôt réalisé à partir de silane	30
Figure I-26 : Spectre FTIR normalisé pour différents rapports $R=[N_2O]/[HMDSO]$ [83]	30
Figure I-27 : Exemple de système de défilement [14]	31
Figure I-28 : Photographie MEB de la surface d'un dépôt réalisé par décharge filamentaire	32
Figure I-29: Mécanismes réactionnels proposés par Sonnenfeld et al. [14]	33
Figure I-30 : espèces identifiées par Fornelli et al. [92] dans les plasmas de $HMDSO/O_2/Ar$ générés à la PA (AP) et à la BP (LP) (avec Me = Méthyle (CH_3))	34

Figure I-31 : Mécanismes réactionnels proposés par Raynaud et al. [93].....	35
Figure II-1 : Schéma de la cellule de décharge (a) représentation 3D (b) représentation 2D	40
Figure II-2 : Circuit électrique d'alimentation de la décharge	41
Figure II-3 : Schéma général du système de régulation des gaz	42
Figure II-4 : Molécule d'HMDSO	42
Figure II-5 : Schéma électrique équivalent du circuit électrique utilisé (C_{ds} : capacité des diélectriques, V_a : tension appliquée, V_g : tension gaz, V_{ds} : tension sur les diélectriques, r_m : résistance de mesure)	45
Figure III-1 : Spectre d'émission de la décharge N_2 /HMDSO	56
Figure III-2 : Spectres d'émissions caractéristiques du système HIR obtenues en mélange N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O normalisés par rapport à l'émission N_2 2 nd système positif.....	57
Figure III-3 : Spectres d'émission caractéristiques (normalisés par rapport à l'émission N_2 (337 nm)) des bandes CN (entre 383 et 389 nm) et N_2 SPS à partir des mélanges obtenues dans les mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O	58
Figure III-4 : Evolution, en fonction du temps de résidence, des intensités normalisées (N_2 337 nm) du système CN violet	59
Figure III-5: Evolution, en fonction de l'énergie, des intensités normalisées (N_2 337 nm) du système CN violet	60
Figure III-6 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système NO γ obtenues dans les mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O normalisés par rapport à l'émission N_2 (337 nm)	60
Figure III-7 : Evolution en fonction du temps de résidence des intensités normalisées par rapport au N_2 2 nd système positif (337 nm) et par rapport à l'entrée, des émissions du NO γ obtenues dans un mélange N_2 /HMDSO/ N_2O	61
Figure III-8 : Photographies de dépôts obtenus sur wafer de silicium - mélange (a) N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O (droite).....	62
Figure III-9 : Photographies MEB de dépôts obtenues sur wafer de silicium - vue en tranche - mélange (a) N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O (droite) [113].....	63
Figure III-10 : Images MEB de dépôts obtenus sur substrat PET, en mélange (a) N_2 /HMDSO (b) et N_2 /HMDSO/ N_2O	64
Figure III-11 : Photographie AFM - vue en surface - de dépôts obtenus sur wafer de silicium (a) mélange N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O	65
Figure III-12 : Photographie AFM - vue en surface - de dépôts obtenus sur PET (a) mélange N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O	65
Figure III-13 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur wafer de silicium - mélange N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O	67
Figure III-14 : Vitesse de dépôts en fonction du temps de résidence ($C_2H_4/N_2 = 10$ ppm, $t = 15$ min, $P = 0.4$ W.cm ⁻²) ($Q = 3$ L.min ⁻¹) [125]	68
Figure III-15 : Spectre d'absorption infrarouge typique des dépôts élaborés en mélange N_2 /HMDSO	69
Figure III-16 : Décomposition spectrale région entre 950 et 1300 cm ⁻¹	71
Figure III-17 : Décomposition spectrale de la région entre 2800 et 3600 cm ⁻¹	72
Figure III-18 : Spectres d'absorption FTIR du film déposé sur silicium en mélange N_2 /HMDSO, normalisés par rapport à l'épaisseur et en fonction du temps de résidence.....	72
Figure III-19 : Décomposition spectrale : étude en fonction de la position des régions comprises entre 950 et 1300 cm ⁻¹	73
Figure III-20 : Décomposition spectrale : étude en fonction de la position des régions comprises entre 2800 et 3600 cm ⁻¹	73
Figure III-21: Etude en fonction du temps de résidence des liaisons FTIR de type (a) ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 et Si-CH $_x$ (b) ω_6 , ω_7 , ω_8 , SiH, C=N et C=O	74

Figure III-22 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur wafer de silicium en mélange N_2 /HMDSO, en fonction du temps de résidence	75
Figure III-23 : Environnement tétraédrique du silicium (avec $R = CH_x$) pour la décomposition XPS du pic Si2p [134]	76
Figure III-24 : Spectres XPS haute résolution du silicium du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO ($\tau = 10ms$) ..	76
Figure III-25 : Spectres XPS haute résolution de l'oxygène du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO ($\tau = 10ms$)	76
Figure III-26 : Environnement tétraédrique du carbone (avec $R = O, N$) pour la décomposition XPS du pic C1s	77
Figure III-27 : Spectres XPS haute résolution du carbone du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO ($\tau = 10ms$) ..	77
Figure III-28 : Etude en fonction du temps de résidence des liaisons XPS de type C-Si, C-C, C-N, N-C=O et O-C=O mesurées en volume	78
Figure III-29 : Spectres XPS haute résolution de l'azote du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO ($\tau = 10ms$) ...	78
Figure III-30 : Etude en fonction du temps de résidence des liaisons XPS de type N-(Si) ₃ , N-C et N-C=O mesurées en volume	79
Figure III-31 : Spectre infrarouge typique des dépôts élaborés en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O	81
Figure III-32 : Décomposition spectrale (a) région entre 950 et 1300 cm^{-1} et (b) région entre 3000 et 3800 cm^{-1}	82
Figure III-33 : Spectres d'absorption FTIR du film déposé sur silicium en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , normalisés par rapport à l'épaisseur et en fonction du temps de résidence	84
Figure III-34 : Rapport Aire(AS ₂)/Aire(AS ₁) (o) et Aire(Si-OH)/Aire(AS ₁) (Δ) en fonction du temps de résidence	85
Figure III-35 : Spectres XPS haute résolution (a) de l'oxygène O1s et (b) du silicium Si2p du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O ($\tau = 10ms$) en volume	86
Figure III-36 : Spectres XPS haute résolution du pic de carbone C1s du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O ($\tau = 10ms$)	86
Figure III-37 : Spectres XPS haute résolution du pic d'azote N1s du film obtenu en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O ($\tau = 10ms$)	87
Figure III-38 : Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon pour différent temps de résidence pour film a-SiO _x C _y N _z :H et film a-SiO _x :H (modèle de Forouhi-Bloomer)	89
Figure III-39 : Variation typique du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie photonique – positionnement du gap de Forouhi, du gap de Tauc, du gap E ₀₄ et du gap phénoménologique.....	89
Figure III-40 : Variation du gap de Forouhi E _g en fonction du temps de résidence pour des films a-SiO _x :H et a-SiO _x C _y N _z :H	90
Figure III-41 : Distribution de la densité d'états dans une structure amorphe	91
Figure III-42 : Etude par ellipsométrie spectroscopique du film a-SiO _x :H - variation de la concentration de a-SiO ₂ , HMDSO et de vide, déterminés par BEMA en fonction du temps de résidence.....	92
Figure III-43 : Résultats de nanoindentation AFM obtenus sur wafer de silicium pour $\tau_{rés} = 13 ms$ en mélange (a) N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O	93
Figure III-44 : Spectres d'absorption FTIR des films déposés sur silicium en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , en fonction de la température de recuit thermique et normalisés par rapport au pic principal	95
Figure III-45 : Etude en fonction de la température de recuit thermique - Evolution des aires des pics IR en fonction de la température de recuit	95
Figure III-46 : Etude en fonction de la température de recuit thermique - Evolution des aires des pics IR en fonction de la température de recuit	96
Figure III-47 : Spectres d'absorption FTIR des films déposés sur silicium en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , en fonction de la température de recuit thermique et normalisés par rapport au pic principal	97
Figure III-48 : Influence de la température de recuit (27°, 150°, 400° C) sur la bande spectrale 2800-3800 cm^{-1}	97
Figure III-49 : largeur à mi-hauteur (LMH) du pic principal Si-O-Si, en fonction de la température de recuit thermique.....	98

Figure III-50: Rapport Aire(AS ₂)/Aire(AS ₁) (o) et Aire(Si-OH)/Aire(AS ₁) (Δ) en fonction de la température de recuit thermique.....	99
Figure III-51 : Evolution de l'épaisseur des couches organique et inorganique en fonction de la température de recuit.	99
Figure III-52 : Evolution du Gap de Forouhi (■) et de l'indice de réfraction à 632 nm (○) en fonction de la température de recuit du film organique. Les mesures sont faites au centre des échantillons (τ=13 ms)	100
Figure III-53 : Evolution du Gap de Forouhi et de l'indice de réfraction à 632 nm en fonction de la température de recuit du film inorganique. Les mesures sont faites au centre des échantillons (τ=13 ms)	101
Figure III-54 : Etude par ellipsométrie spectroscopique du film a-SiO _x :H - variation des % de vide, HMDSO et de a-SiO ₂ déterminés par BEMA en fonction de la température de recuit.....	102
Figure III-55 : Modèle schématique de formation d'un pore après désorption de H ₂ O par condensation.....	102
Figure IV-1: Photographie d'un dépôt obtenu sur substrat silicium. La décharge est filamentaire (Gap=3 mm ; Flux He=4 L.min ⁻¹ ; 10 ppm HMDSO ; 240 ppm N ₂ O ; f=50 kHz ; V=2.8 kV _{cc}).....	108
Figure IV-2 : Spectre d'émission de la décharge en He pur normalisé par rapport au pic He situé à 728 nm.	109
Figure IV-3 : Diagramme énergétique de l'hélium inspiré des travaux de Makasheva et al. [172]	110
Figure IV-4 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système 3900 Å et 4300 Å CH obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)	112
Figure IV-5 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système Swan du C ₂ obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)	114
Figure IV-6 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du CO ⁺ obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm).....	114
Figure IV-7 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes (a) du système NOγ et (b) du N ₂ SPS et de N ₂ O ⁺ , obtenues dans les mélanges He/HMDSO et He/HMDSO/N ₂ O normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)	114
Figure IV-8 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) du système CH 4900Å et des bandes du système Swan du C ₂	115
Figure IV-9 : réponse spectrale du système optique utilisé.....	116
Figure IV-10 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) CO ⁺ et CO ²⁺	117
Figure IV-11 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre - Gap=3 mm ; P=0.6 W.cm ⁻² ; Flux He=4 L.min ⁻¹ ; [HMDSO]/[He]=10 ppm - mélange He/HMDSO et He/HMDSO/N ₂ O.....	118
Figure IV-12 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés en DLPA He/HMDSO en fonction du temps de résidence	119
Figure IV-13 : Comparaison des spectres IR d'un dépôt réalisé en He/HMDSO à PA et en HMDSO pur à BP (RCER 400W/1mT [113])	120
Figure IV-14 : Etude de la composition chimique élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO pour 2 temps de résidence τ _{rés} = 10 ms & 30 ms	121
Figure IV-15 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) du système	122
Figure IV-16 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N ₂ O, normalisés par rapport à l'épaisseur - étude en fonction du temps de résidence	123
Figure IV-17 : Comparaison des spectres d'absorption ATR-FTIR dans la zone 950-1300 cm ⁻¹ des films déposés sur polypropylène dans la DTPA en mélange N ₂ /HMDSO/N ₂ O et dans la DLPA en mélange He/HMDSO/N ₂ O.	124
Figure IV-18: Etude en fonction du temps de résidence des liaisons ATR-FTIR de type Si-CH _x et Si-OH.....	124

Figure IV-19 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO/N ₂ O, en fonction du temps de résidence.....	125
Figure IV-20 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N ₂ O, normalisés par rapport à l'épaisseur - étude en fonction de la puissance dissipée dans la décharge pour un temps de résidence de 30 ms.....	126
Figure IV-21 : Spectre d'absorption ATR-FTIR du film déposé sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N ₂ O, normalisé par rapport à l'épaisseur - étude pour 3.3 ppm de HMDSO et pour un temps de résidence de 30 ms.	127
Figure IV-22 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO/N ₂ O et pour 3.3 ppm de HMDSO, en fonction de la profondeur pour deux temps de résidence	128
Figure IV-23 : Spectre ATR-FTIR d'un film déposé sur polypropylène en mélange He/HMDSO/O ₂ , et pour 3.3 ppm de HMDSO et R=O ₂ /HMDSO=12.....	129
Figure IV-24 : Analyse XPS d'un film déposé sur verre en mélange He/HMDSO/O ₂ , et pour 3.3 ppm de HMDSO et R=O ₂ /HMDSO=12.....	129
Figure IV-25 : Energies de liaisons de la molécule de HMDSO.....	131
Figure IV-26 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre par DTPA – 10 ppm de HMDSO	133
Figure IV-27 : Comparaison des profils expérimentaux et simulés dans la DTPA en N ₂ /HMDSO/N ₂ O [88]....	133
Figure IV-28 : Profils de la fraction massique de HMDSO intégrée sur l'espace inter-électrodes en fonction de la position dans le cas de la DTPA en N ₂ /HMDSO/N ₂ O pour une puissance dissipée de 0.66 W.cm ⁻² [88]	134
Figure IV-29 : Représentation schématique de la contribution des deux mécanismes de croissance au profil de vitesse de dépôt obtenue en DTPA en mélange N ₂ /HMDSO.....	134
Figure IV-30 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre par DLPA – 10 ppm de HMDSO.....	135
Figure V-1 : (a) Profil de dépôts en fonction du temps de résidence en mode "statique" (b) Cellule de décharge en mode "défilement"	141
Figure V-2 : (a) Profils de composition chimique du système (PET/a-SiO _x C _y N _z :H/a-SiO _x :H/a-SiO _x C _y N _z :H obtenus par XPS (b) profils de composition chimique du système PET/a-SiO _x C _y N _z :H/a-SiO _x :H obtenus par ToF-SIMS	143
Figure V-3 : OTR d'une couche SiO _x et AlO _x sur PET en fonction de l'épaisseur pour différents procédés de dépôts [194]	146
Figure V-4 : Représentation schématique du système multicouche dans le cas de la décharge en atmosphère d'azote.....	146
Figure V-5 : OTR en fonction de l'épaisseur de la couche a-SiO _x :H dans le cas d'une bicouche a-SiO _x C _y N _z :H/a-SiO _x :H déposée sur PET	147
Figure V-6 : Photographies MEB d'une bicouche organique/inorganique obtenue sur un wafer de silicium	147
Figure V-7 : Schéma représentatif des rugosités de la bicouche PET/organique/inorganique	148
Figure V-8 : Représentation schématique des deux systèmes multicouches élaborés dans le cas de la décharge en atmosphère d'azote.	149
Figure V-9 : Spectres de transmission du substrat PC vierge et recouvert du revêtement antibuée	153
Figure V-10 : Photographie des échantillons (a) PC vierge (b) PC/organique/inorganique/organique (c) PC/organique/inorganique/organique/PEMA (d) PC/organique/inorganique/organique/PEMA/PVA	153
Figure 0-1 : Diagramme d'énergie de vibration d'une molécule.....	175
Figure 0-2 : Cellule d'absorption.....	176
Figure 0-1 : Schéma descriptif du la multicouche antibuée.....	181
Figure 0-2 : Vitesse de rotation du Spin-coater en fonction du polymère déposé.....	183

Liste des tableaux

Tableau I-1: Caractéristiques d'un canal de décharge filamentaire.....	20
Tableau I-2: Caractéristiques d'un canal d'une décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique et d'une décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique	26
Tableau II-1 : Gamme de variation des paramètres des gaz affectant le flux (dans l'ordre de gauche à droite : débit d'azote, concentration en HMDSO, concentration en N ₂ O, débit total, distance inter-électrode et vitesse du gaz)	44
Tableau II-2 : Caractéristique du flux gazeux.....	44
Tableau III-1 : Rugosité moyenne en fonction du temps de résidence	64
Tableau III-2 : Identification des pics FTIR des dépôts élaborés en mélange N ₂ /HMDSO (ρ : mode rocking, δ : mode bending, ν : mode stretching, ω : wagging, as : asymétrique, s :symétrique) réf : [127-130]	70
Tableau III-3 : Identification des pics FTIR observés sur les dépôts élaborés en mélange N ₂ /HMDSO (ρ : mode rocking, δ : mode bending, ν : mode stretching, as : asymmetric, s : symmetric)	81
Tableau III-4: Compositions élémentaires (% atomiques et ratio) en fonction de la position des dépôts obtenus en mélange N ₂ /HMDSO/N ₂ O.....	85
Tableau IV-1 : conditions expérimentales standard en DLPA.....	108
Tableau IV-2 : Formes chimiques du Si2p et C1s dans les dépôts obtenus en mélange He/HMDSO pour un temps de résidence de 10 ms.....	121
Tableau IV-3 : Formes chimiques du Si2p, C1s et N1s en fonction du temps de résidence, des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/N ₂ O	128
Tableau IV-4 : Formes chimiques de Si2p, C1s et N1s en fonction du temps de résidence et de la profondeur, des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/O ₂	130
Tableau IV-5 : Section efficace d'ionisation partielle et totale (R.Basner et.al [190])	132
Tableau V-1 : Rugosité moyenne mesuré par AFM	148
Tableau V-2 : performances barrières de multicouches.....	149
Tableau V-3 : Composition élémentaire en survol XPS	151
Tableau 0-1 : Modes de vibrations	177
Tableau 0-1 : Formules moléculaires du PEMA et du PVA	182

Liste des abréviations

AFM	Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)
APPLD	Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition
FTIR-ATR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier - Réflexion Totale Atténuée (Fourier Transform InfraRed - Attenuated Total Reflectance)
BF	Basse Fréquence
BIF	Barrier Improvement Factor
DBD	Décharge par Barrière Diélectrique
DBDF	Décharge par Barrière Diélectrique Filamentaire
DBDH	Décharge par Barrière Diélectrique Homogène
CEA	Commissariat d'Énergie Atomique
CEM	Controlled Evaporating Mixing
DLPA (APTD)	Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique (Atmospheric Pressure Townsend Discharge)
DTPA (APGD)	Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (Atmospheric Pressure Glow Discharge)
FNS	First Negative System
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transform InfraRed)
GC-MS	Gas Chromatography - Mass Spectrometry
IR	Infra-Rouge
HIR	Infra-Rouge Herman
HMDSO	Héxaméthylsiloxane
HMDSN	hexaméthylsilazane
LAPLACE	Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie
LIF	Fluorescence Induite par Laser ou Laser Induced Fluorescence
LIS	Laboratoire d'Ingénierie de Surface
MEB (SEM)	Microscopie Électronique à Balayage (Scanning Electron Microscopy)
MPP	Matériaux et Procédés Plasmas
OLED	Diode Electroluminescente Organique (Organic Light-Emitting Diode)
OTR	Oxygen Transmission Rate
PA	Pression Atmosphérique
PC	Polycarbonate
PDP	Plasma Display Panel
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PMDSO	Pentamethylsiloxane
RF	Radio-Fréquence
rms	root mean square
SEO (EOS)	Spectroscopie d'Émission Optique (Optical Emission Spectroscopy))
SPS	Second Positive System
ToF SIMS (ToF SIMS)	Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires par Temps de Vol (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)
TEOS	Tetraéthoxysilane
TriMS	Trimethylsilane
UPS	Université Paul Sabatier
WVTR	Water Vapor Transmission Rate
XPS	Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons-X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Introduction générale

Dans un monde où les matériaux se doivent d'être de plus en plus performants, innovants et multifonctionnels, les technologies dites de dépôt de couches minces connaissent, ces dernières décennies, un engouement très important auprès de la communauté scientifique. Cette technologie consiste à déposer une couche de l'ordre de quelques nanomètres à quelques micromètres à la surface d'un matériau, le substrat, afin de lui conférer une ou plusieurs propriétés spécifiques. Parmi celles-ci, citons le durcissement, l'anti-réflexivité, l'isolation électrique... Dans chaque cas, la nature du matériau déposé dépendra évidemment de la propriété recherchée.

Parmi les techniques de dépôts existantes, l'utilisation des plasmas froids présente l'avantage de permettre la réalisation de couches minces à propriétés contrôlées sur tous types de substrats, et en particulier sur les substrats sensibles thermiquement. De plus, les procédés utilisant les plasmas froids sont respectueux de l'environnement. En effet, le plasma créé par une décharge électrique possède un rendement de conversion des molécules précurseurs du dépôt très élevé. Ainsi, le traitement de surface ou la couche mince sont obtenus avec une production d'effluents très faible. Néanmoins, leur utilisation en dehors de la microélectronique est limitée par un coût de fonctionnement élevé. Une grande partie de ce coût provient du fait que les procédés de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) le plus souvent utilisés fonctionnent à basse pression ce qui souvent ne permet qu'un traitement par lots, incompatible avec des cadences de production élevées et qui surtout oblige à des reprises dont le prix de revient est élevé. C'est ici tout l'intérêt de développer un procédé de dépôt de couches minces par plasma froid à la pression atmosphérique fonctionnant en ligne.

Obtenir un plasma froid à la pression atmosphérique est évidemment une des conditions à remplir pour atteindre cet objectif. Toute la difficulté réside alors dans le fait qu'à la pression atmosphérique les décharges électriques sont normalement constituées d'une multitude de micro-décharges d'une centaine de microns de diamètre qui conduisent très rapidement à des arcs électriques qui chauffent beaucoup trop le milieu pour être compatibles avec le traitement de la majorité des supports et en particulier des matériaux organiques. Cette dernière difficulté est contournée par l'utilisation de décharges impulsionnelles qui sont bloquées avant la transition à l'arc. Parmi celles-ci, les décharges contrôlées par barrières diélectriques sont à la base des procédés de traitement corona largement utilisés dans toutes les entreprises qui utilisent ou fabriquent des films polymères. Ces décharges obtenues dans l'air, permettent de modifier légèrement la chimie de la surface du matériau afin d'accroître sa mouillabilité ou son adhérence. Elles peuvent très facilement être réalisées entre un rouleau qui entraîne le film ou la plaque et une barre portée à la haute tension. La longueur de la barre pouvant atteindre 10 m, si le film défile à des vitesses de centaines de mètres par minute, de très grandes dimensions peuvent être traitées en peu de temps. Ce procédé a été largement éprouvé depuis une trentaine d'années pour l'activation de surfaces polymères par plasma d'air.

Récemment, de nouvelles évolutions de ces procédés corona ont commencé à être commercialisées. Bien que fonctionnant à la pression atmosphérique et sur des films défilant jusqu'à 800m/min, le plasma est réalisé dans une zone ne contenant pas d'oxygène afin d'effectuer une chimie basée sur d'autres composés que l'oxygène. Cette solution permet d'activer efficacement la surface de films par exemple en greffant des fonctions amines qui favorisent l'adhérence.

Dans le régime normal de fonctionnement à la pression atmosphérique, la décharge est composée d'une multitude de micro-décharges s'établissant perpendiculairement aux électrodes indépendamment les unes des autres. Ce caractère filamentaire nuit au contrôle du procédé et à l'homogénéité de la couche déposée. Cependant, en travaillant dans certaines conditions bien définies, il est possible d'obtenir des décharges homogènes même à la pression atmosphérique. Ces conditions sont liées à la composition chimique du gaz, à la forme de l'excitation électrique et à l'espace interélectrode. En rajoutant un précurseur de dépôt, c'est à dire des molécules contenant du silicium ou du carbone, au gaz vecteur qui peut être de l'azote, de l'argon ou de l'hélium une couche mince est obtenue. Les pressions partielles de vapeurs réactives peuvent ne pas être plus élevées que dans un procédé basse pression (de 10 à qqes 100 Pa) mais le gaz vecteur assure un fonctionnement à la pression atmosphérique. Le gaz vecteur définit ainsi la physique de la décharge c'est à dire la façon dont l'énergie du réseau est convertie en électrons et en états excités du gaz qui sont à l'origine de la dissociation des précurseurs du dépôt. Dans l'azote, la décharge est une décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA). Dans l'argon ou l'hélium, il s'agit d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique (DLPA).

Ce travail est donc axé sur la réalisation de dépôt de couches minces en utilisant ces deux types de décharges homogènes. Le précurseur de dépôt choisi est un organosilicié, l'hexaméthylidisiloxane ou HMDSO ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$). Parmi les organosiliciés, le HMDSO est un des plus utilisés, du fait de sa stabilité, de son faible coût et de sa facilité d'utilisation (pression de vapeur élevée à pression et température ambiante). Les films minces obtenus à partir d'organosiliciés peuvent avoir des compositions chimiques extrêmement variées, allant d'un film inorganique d'oxyde de silicium SiO_2 (quand l'organosilicié est introduit en faible proportion avec de l'oxygène) à un matériau polymère proche du monomère de base. Cette grande diversité justifie le fait que ces matériaux déposés en couches minces soient très attractifs aux fins de multiples applications industrielles. En microélectronique, l'oxyde de silicium a d'abord servi comme couche de passivation, d'isolant inter-couches, ou encore de masque pour la lithographie de circuit intégré. Plus récemment, il a été utilisé comme isolant de grille dans les transistors à film mince. Son domaine d'application ne se limite pas pour autant au seul domaine de l'électronique. En optique, il sert de couche anti-réflexive et protectrice (verre de lunettes ou phare de voiture). Dans le domaine de l'emballage alimentaire, cet oxyde est employé comme couche barrière à l'oxygène, généralement dans des systèmes multicouches en alternance avec des couches polymères. Pour ce qui concerne les polymères plasmas organosiliciés, ils peuvent jouer le rôle de couche séparatrice de gaz dans des membranes de séparation gazeuse, de couche diélectrique à faible constante diélectrique, de couche sensible pour des capteurs de gaz, ou encore de couche antiréflexion pour la lithographie UV lointain.

Néanmoins, l'élaboration de tels films minces, à partir des précurseurs organosiliciés, qui plus est par plasma à la pression atmosphérique, demeure un procédé complexe et encore mal compris.

Ces dernières années, l'équipe "Matériaux et Procédés Plasmas (MPP)" du Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE) a conduit plusieurs travaux de thèses (A. Fornelli, I. Enache et I. Savin de Larclause) en partie consacrés au dépôt d'oxyde de silicium par décharge de Townsend dans l'azote à partir d'HMDSO,

L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer notre compréhension des procédés de dépôts à la pression atmosphérique, à travers la synthèse de matériaux inorganiques mais aussi de polymères

plasmas organosiliciés, et ce à partir des deux types de décharges homogènes à la pression atmosphérique : la Décharge de Townsend et la Décharge Luminescente.

L'approche suivie est essentiellement expérimentale ; elle traite à la fois des aspects fondamentaux des dépôts des couches minces et des aspects applicatifs à travers l'étude des multicouches.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous commencerons par une brève description des procédés de dépôt en phase vapeur assistés par plasma (PECVD) obtenus à la pression atmosphérique. Puis, nous présenterons les propriétés des différents type de procédés DBD à la pression atmosphérique, et nous décrirons les deux décharges utilisées dans nos travaux : la Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA) dans l'azote et la Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique (DLPA) dans l'hélium. Nous terminerons par une rapide synthèse bibliographique sur les mécanismes chimiques supposés prenant place dans le cadre des procédés générés à la PA.

Le second chapitre présentera les dispositifs expérimentaux mis en œuvre dans cette étude, ainsi que les techniques de caractérisation employées pour caractériser, d'une part, la phase plasmagène (par spectroscopie d'émission optique) et d'autre part, les phases solides (par microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie à force atomique (AFM), Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS), Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS), ellipsométrie spectroscopique (SE) et profilométrie mécanique).

Le troisième chapitre mettra en avant les résultats obtenus au moyen de la DTPA, dans les mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O . Ce chapitre débutera par une étude de la phase gaz par spectroscopie d'émission optique. Puis nous nous appuierons sur une étude morphologique, physicochimique, optique et mécanique afin de décrire précisément les dépôts associés aux deux mélanges. Pour finir, l'effet d'un recuit thermique sur la composition chimique et sur les caractéristiques optiques sera étudié.

La quatrième partie de ces travaux sera consacrée aux résultats obtenus au moyen de la DLPA, cette fois-ci dans les He/HMDSO et He/HMDSO/ N_2O . Nous nous appuierons ainsi sur une analyse des espèces émissives du plasma et sur des analyses chimiques et profilométriques des dépôts pour décrire les couches obtenues. Ce chapitre se terminera par une discussion ayant pour but de comparer les mécanismes de dépôts possibles dans les deux procédés DTPA et DLPA.

Le dernier chapitre sera dédié à la réalisation d'empilements multicouches et à deux applications potentielles. Il débutera par une analyse des propriétés physicochimiques de ces multicouches (à l'aide de mesures de profils par XPS et ToF-SIMS, associés à des observations par MEB et AFM). Nous nous intéresserons ensuite aux propriétés barrières au gaz des ces couches. Pour ce faire, des analyses à l'aide d'un perméamètre (MOCON) seront réalisées afin de déterminer l'épaisseur critique nécessaire à l'observation d'un effet barrière. Suite à cette étude, nous envisagerons l'utilisation de la couche organique riche en azote, générée par DTPA, dans la réalisation d'empilements multicouches aux propriétés antibuées.

Enfin, une conclusion générale ponctuera ce manuscrit, en rappelant les principaux résultats obtenus et en proposant quelques perspectives à ces travaux.

Chapitre I : Phénoménologie - de la physique de la décharge aux dépôts de couches minces

Chapitre I : Phénoménologie - de la physique de la décharge aux dépôts de couches minces

Ce chapitre a pour objectif d'apporter aux lecteurs les notions théoriques sur les Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) à la Pression Atmosphérique (PA) et leurs applications aux dépôts. La première section de ce chapitre propose une familiarisation aux plasmas obtenus à la pression atmosphérique et utilisés pour le dépôt de couches minces. Puis, en second lieu, nous présenterons les propriétés des différents type de DBD à la pression atmosphérique, et nous décrirons les deux procédés utilisés dans nos travaux : la Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA) et la Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique (DLPA). Pour finir, une brève étude bibliographique concernant le dépôt de couches minces par DBD sera présentée, suivi d'un état de l'art sur la compréhension des mécanismes de dépôt dans ces procédés.

I. Les plasmas

Le plasma, souvent appelé quatrième état de la matière, est un gaz ionisé (partiellement ou totalement), macroscopiquement neutre, composé d'éléments particuliers libres (molécules de gaz neutres, fragments de molécules appelés radicaux, électrons libres, cations et anions, et espèces excitées), induisant un comportement collectif non linéaire, chaotique et turbulent, sensible au champ électromagnétique.

Ce réservoir énergétique se rencontre naturellement de façon anecdotique sur terre ; les phénomènes météorologiques comme les éclairs ou, plus de façon plus exotique, les aurores boréales sont des émissions lumineuses de plasmas. Le plasma naturel est au contraire omniprésent à l'échelle cosmique. En effet, plus de 99.9% de la matière connue se présente sous forme de gaz ionisés (étoiles, nébuleuses, pulsars, queues de comètes, milieu interstellaire...), faisant de la physique des plasmas un outil primordial pour l'étude des plasmas naturels, spatiaux et astrophysiques.

Bien que les balbutiements de la physique des plasmas artificiels commencent avec l'étude de l'arc électrique par Davy en 1813 et l'étude des décharges luminescentes par Faraday en 1839, il faudra attendre le milieu du XIX siècle pour révéler l'essentiel des lois microscopiques régissant les gaz ionisés.

Actuellement, les plasmas, qu'ils soient naturel ou artificiel, sont classés en fonction du degré d'ionisation et par conséquent en fonction de l'apport énergétique utilisé.

On distingue deux types de plasmas, classés suivant leurs degrés d'ionisation (ce degré peut varier de 100%, quand le milieu n'est plus constitué que d'ions et d'électrons, à quelques parties par millions) :

- les plasmas dits chauds qui sont fortement voire totalement ionisés (étoiles, nébuleuses, pulsars, queues de comètes, milieu interstellaire...)
- les plasmas dits froids caractérisés par des degrés d'ionisation beaucoup plus faibles (inférieurs à 10^{-2})

Les plasmas froids peuvent être divisés en deux sous-catégories, les plasmas thermiques dans lesquels toutes les espèces sont à l'équilibre thermodynamique local (les espèces neutres, les ions et

les électrons sont à la même température), et les plasmas hors équilibre thermodynamique dans lesquels les ions et les espèces neutres sont proches de la température ambiante et seuls les électrons sont à haute température.

C'est ce dernier type de plasma (froid hors-équilibre) et tout particulièrement les plasmas froids générés à la pression atmosphérique, qui vont être utilisés au cours de mes travaux et décrits au cours de ce chapitre.

Pour finir cette brève introduction aux plasmas, citons deux exemples de plasma de laboratoire. L'ambassadeur le plus emblématique des plasmas chauds est sans commune mesure le réacteur nucléaire à fusion ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), dont l'une des finalités est de démontrer la maîtrise de la fusion nucléaire. Quant aux plasmas froids, l'abus de langage associé à écran plasma cache un plasma froid de xénon/néon obtenu à l'aide d'une DBD fonctionnant à pression modérée. Ce même procédé DBD est utilisé au cours de mes travaux de thèse mais pour une pression et une configuration d'électrodes différentes.

II. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la pression atmosphérique : état de l'art

Apparues dans les années soixante, les applications industrielles des procédés en phase vapeur assistés par plasma (ou PECVD, pour Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à basse pression et à faible température ont connu un essor important dans le domaine de la gravure micro-électronique. Elles se sont ensuite étendues, dans les années 80, à de nombreux autres traitements de surface. Cependant, malgré ce développement, ces procédés restent difficilement compatibles avec une production industrielle de masse telle que le traitement des textiles ou de polymères, en raison d'une contrainte qui leur est propre : ils nécessitent un vide poussé et donc un espace cloisonné et coûteux.

Au cours de ces deux dernières décades, de nombreuses équipes à travers le monde ont démontré l'intérêt scientifique et industriel des dépôts par plasmas froids obtenus à la pression atmosphérique (ou AP-PECVD, pour Atmospheric Pressure - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), pression élevée pour laquelle le comportement d'une décharge électrique est très différent de celui observé pour des pressions de l'ordre du Torr. Sous vide, générer un plasma froid dont la température reste proche de la température ambiante est aisé en raison du libre parcours moyen (distance que parcourt un électron entre deux collisions) important des électrons. A contrario, à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen étant largement inférieur (quelques microns) à la distance inter-électrodes (quelques millimètres), la décharge bascule facilement vers l'arc électrique, qui est un plasma thermique dans lequel des températures de plusieurs milliers de degrés sont atteintes. Pour éviter ce passage à l'arc, l'approche la plus courante consiste en la limitation de l'énergie dans la décharge par exemple grâce à l'utilisation d'un ou de plusieurs diélectriques. En nous basant sur la revue de Hitchman *et al.* [1], nous allons présenter une brève étude bibliographique des procédés de dépôt par plasmas froids (AP-PECVD) à base : de décharges couronnes, de DBD et de plasmas RF ou micro-ondes.

Comme nous allons le voir, ces différents procédés peuvent également être séparés en deux catégories. D'une part, les procédés utilisant des plasmas homogènes à très basse température pour lesquels le dépôt s'effectue directement dans la décharge. Et d'autre part les procédés qui utilisent

des plasmas non homogènes et/ou plus énergétique où le plasma est soufflé, ce qui permet de séparer la zone de production du plasma de la zone de traitement.

II-1. Les AP-PECVD basés sur les décharges couronnes

Pour éviter la transition à l'arc et assurer l'obtention d'une décharge hors équilibre, une solution simple est de générer une décharge couronne. Une telle décharge est réalisée entre deux électrodes très dissymétriques, typiquement en configuration pointe-plan, afin d'obtenir un champ électrique beaucoup plus important au voisinage de l'une des deux électrodes (Figure I-1). Les processus d'ionisation sont alors initiés dans la région où le champ électrique est le plus intense (à proximité de la pointe). La création d'un streamer (filament) est similaire à celle observée dans une DBD, en revanche la transition à l'arc est évitée par une diminution du champ électrique loin de la pointe, rendant inutile l'utilisation d'un diélectrique. Ce procédé génère ainsi une décharge hors équilibre thermodynamique locale.

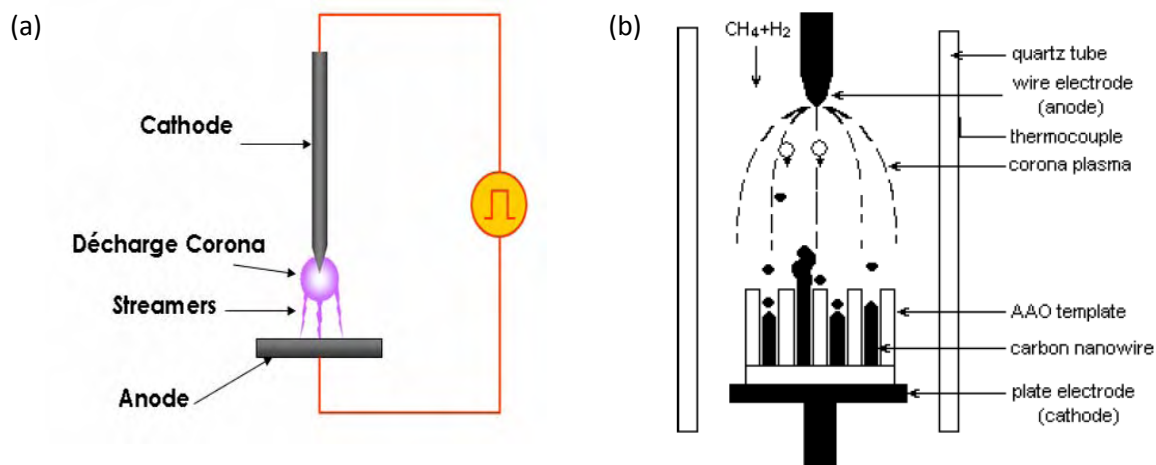


Figure I-1 : (a) Décharge Couronne configuration pointe-plan (b) Schéma du procédé AP-PECVD de Li et al. [2]

L'une des premières applications de ce type de décharge PECVD, a concerné le dépôt de couches carbonées. Kanazawa *et al.* [3] ont déposé des films sur verre, à partir d'une décharge de méthane- H_2 -He générée dans un réacteur multi-pointes plan. Thyen *et al.* [4] ont, de leur côté, développé une décharge couronne dédiée au dépôt de couche organique et inorganique. Pour finir, citons Li *et al.* [2] qui ont mis en place un procédé AP-PECVD permettant la synthèse de nanotubes de carbone à basse température. Un schéma du procédé est présenté sur la Figure I-1(b). Toutefois, ces configurations donnent lieu à des streamers entre les électrodes, incompatible avec un dépôt exempt de défauts. De ce fait, les applications PECVD des décharges couronnes sont peu nombreuses.

II-2. Les AP-PECVD basées sur les DBD

Une autre solution, simple et robuste, pour éviter le passage à l'arc à pression atmosphérique et assurer l'obtention d'une décharge hors équilibre, consiste à introduire un diélectrique solide entre les deux électrodes. La décharge, ainsi obtenue, est appelée Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) [5].

Ces décharges étant réalisées à la pression atmosphérique, la densité du gaz élevée et les faibles libres parcours moyens électroniques à l'égard de la distance inter-électrodes se traduisent par un aspect non homogène de la décharge qui est visuellement composée de filaments lumineux. On parle alors de Décharge à Barrière Diélectrique Filamentaire (DBDF).

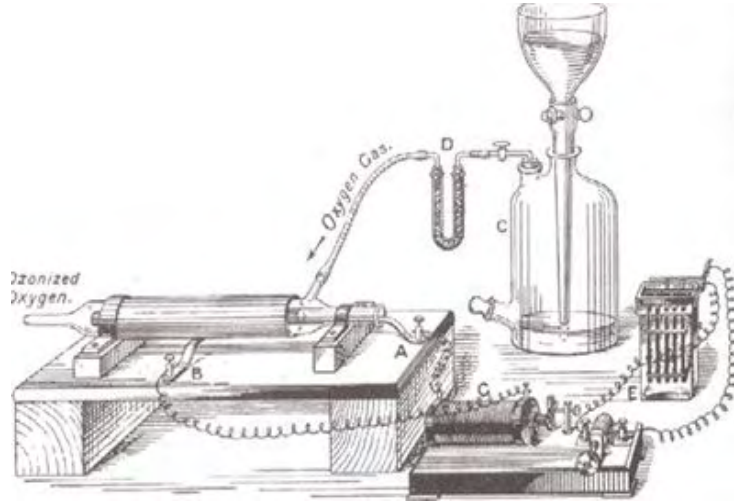


Figure I-2 : Générateur d'ozone de Siemens [6] – 1858

Les Décharges à Barrière Diélectriques ont été développées pour la première fois par Von Siemens [6], qui posa, en 1857 un brevet pour un ozoneur (Figure I-2), dont la conception n'a pas fondamentalement évolué depuis. Le caractère filamentaire de ces décharges a clairement été identifié en 1932 par Buss [7]. Il a fallu attendre la seconde moitié du XXème siècle pour que ces décharges deviennent un sujet de recherche en vue de nouvelles applications, avec par exemples, pour la dépollution, l'apparition des lampes Ultra-Violet à décharge à barrière diélectrique, en remplacement des anciennes lampes à mercure, potentiellement toxiques ou pour le traitement d'effluents gazeux, en associant un catalyseur d'oxydation à une DBD, ce qui permet l'élimination des molécules polluantes.

La Figure I-3 montre quatre exemples de configurations typiques de DBD [8]. Les deux premières sont utilisées dans le traitement de surface, le troisième arrangement permet le traitement de billes (lit-fixe) et la quatrième configuration est celle généralement utilisée pour le traitement des gaz (ozoneur, dépollution).

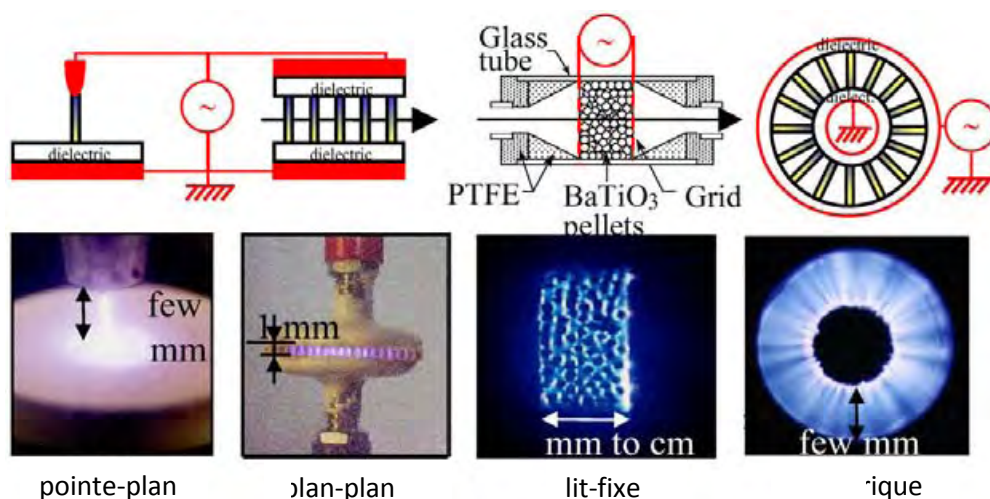


Figure I-3 : Décharge DBD : configuration pointe-plan [9], plan-plan [10], lit fixe [11], cylindrique [11]

Parmi les nouvelles applications étudiées, un grand nombre de travaux concerne la PECVD, domaine qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse.

Sur le plan académique, de nombreux articles ont été consacrés à la PECVD par DBDF. Pour ce type de décharge, citons Schmidt-Szalowski *et al.* [12, 13] et Sonnenfeld *et al.* [14] dont les travaux constituent une référence dans le domaine des dépôts de couche minces à la PA. Schmidt-Szalowski *et al.* [12] ont étudié des dépôts de couches organosiliciées obtenues à partir des précurseurs hexamethyldisiloxane (HMDSO) et hexaméthylsilazane (HMDSN) dilués dans l'argon avec ou sans espèces oxydantes. Sonnenfeld *et al.* [14] ont, de leur côté, étudié les dépôts organiques et inorganiques obtenus à partir de tetraethoxysilane (TEOS) et HMDSO.

Sur le plan industriel, l'utilisation des DBDF pour la PECVD reste encore marginale. Par contre, elles sont largement employées dans le domaine du traitement de surface (procédé Corona). Ainsi, bien que le procédé Corona ne soit pas dédié aux dépôts, son fort intérêt industriel nous incite également à le présenter.

Ce procédé, basé sur une DBD (Figure I-4), constitue le procédé de traitement de surface le plus répandu dans l'industrie des films polymères et des fibres.

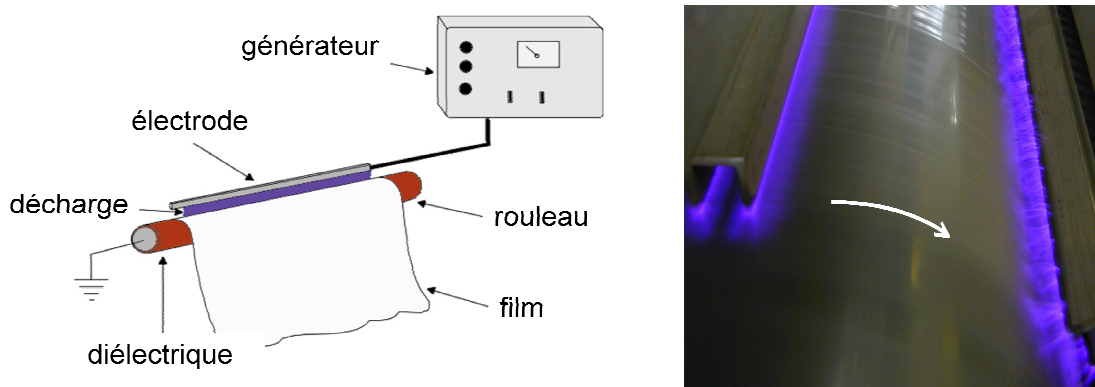


Figure I-4: Procédé Corona : la décharge se développe entre le rouleau qui tourne avec le film et l'électrode à haute tension

Ses avantages sont qu'il fonctionne en mode continu et que, intégré dans une ligne de production, il permet le traitement (mouillabilité, fonctionnalisation...) de très grandes surfaces de films à des vitesses de l'ordre de la centaine de mètres par minute [15, 16]. L'une des électrodes est un rouleau qui entraîne le matériau à traiter, l'autre électrode est composée d'une ou plusieurs barres dont la longueur est égale à la largeur du film à traiter.

Ce procédé présente, néanmoins trois inconvénients majeurs : (1) la faible distance inter-électrodes (de l'ordre du millimètre) doit être constante, ce qui restreint son utilisation à des substrats plats ; (2) sa composition filamentaire conduit à des traitements inhomogènes inadaptés à la réalisation de couches minces homogènes ; et (3) l'atmosphère gazeuse n'étant pas contrôlée, les traitements réalisés dans l'air consistent en une simple oxydation de la surface.

Beaucoup d'industriels ont développé des procédés basés sur le même principe. Citons par exemple le procédé Aldyne [17] (Air liquide [18] & Softal [19]), principalement adapté au traitement de surface de polymères en défilement, dont le contrôle de l'atmosphère de traitement assure l'augmentation de l'efficacité du traitement "Corona", ou encore BottleDyne [20] qui permet le traitement efficace des surfaces polymères tridimensionnelles (bouteilles *etc.*). Ces différents procédés ont reculé les limites de l'efficacité du procédé Corona, mais ne permettent toujours pas le dépôt de couches minces de qualité, la décharge gardant son caractère filamentaire.

Pour remédier à ce verrou technologique, deux alternatives existent (1) les décharges homogènes contrôlées par barrières diélectriques (DBDH) et (2) l'utilisation de DBD soufflées.

II-2-1. Les décharges homogènes contrôlées par barrières diélectriques (DBDH)

Engel *et al.* [21] ont rapporté en 1933 l'existence d'une décharge homogène à haute pression dans l'air et dans l'hydrogène. Cependant, ces décharges qui devaient être initiées à basse pression et nécessitaient un contrôle en température des électrodes, apparurent très instables.

Quelques décennies plus tard, en 1971, Bartnikas *et al.* [22] ont observé, dans une décharge à barrière diélectrique dans l'hélium, un régime stable différent du régime filamentaire classique.

Mais ce n'est qu'en 1987, qu'Okazaki *et al.* [23] définissent les conditions d'obtention d'un nouveau régime de décharge ne présentant plus les impulsions de courant caractéristiques de la décharge filamentaire classique. Cette décharge parfaitement homogène est appelée "Décharge luminescente à la Pression Atmosphérique" (DLPA) ou "Atmospheric Pressure Glow Discharge" (APGD). A partir de là, Kogoma *et al.* [24] vont ensuite s'appliquer à l'étude de diverses configurations de procédés DBD, comme par exemple l'utilisation de grilles métalliques recouvertes d'un diélectrique pour accroître le domaine d'utilisation des décharges homogènes à l'air, l'argon et l'oxygène.

Parallèlement, en France, Massines *et al.* [25-27] se sont appliqués à la compréhension de la physique des décharges homogènes dans l'hélium (DLPA) puis dans l'azote, on parle alors de : "Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique" (DTPA) ou "Atmospheric Pressure Townsend Discharge" (APTD) [28-30]. Une étroite collaboration avec l'équipe de Ségur *et al.* [27, 31, 32] a permis la réalisation d'un modèle numérique de ces décharges s'appuyant sur les observations expérimentales.

De l'autre côté de l'atlantique, Roth *et al.* [33] ont également mis au point un système d'électrodes pleines pour générer des décharges homogènes à la pression atmosphérique, et ont développé différentes applications des décharges homogènes, en particulier pour la stérilisation et le contrôle d'écoulement.

Le développement des DBDH a permis d'envisager l'utilisation de ce type de décharge pour le dépôt de couches minces. Les premiers travaux ont été principalement menés au Japon et en Europe [3, 34, 35]. Depuis, cette thématique connaît un intérêt croissant [5, 36, 37].

Donohe *et al.* [38] ont, par exemple, réalisé des couches de polyéthylène à partir d'une DBDH dans l'hélium. Prat *et al.* [39] ont proposé un design de réacteur particulier présenté sur la Figure I-5 (a). Ce procédé permet, à partir de mélanges hélium/tétrafluoroéthylène ou hélium/hexafluoropropylène, le dépôt d'une couche fluorocarbonée sur un tube en PVC préalablement inséré dans la décharge.

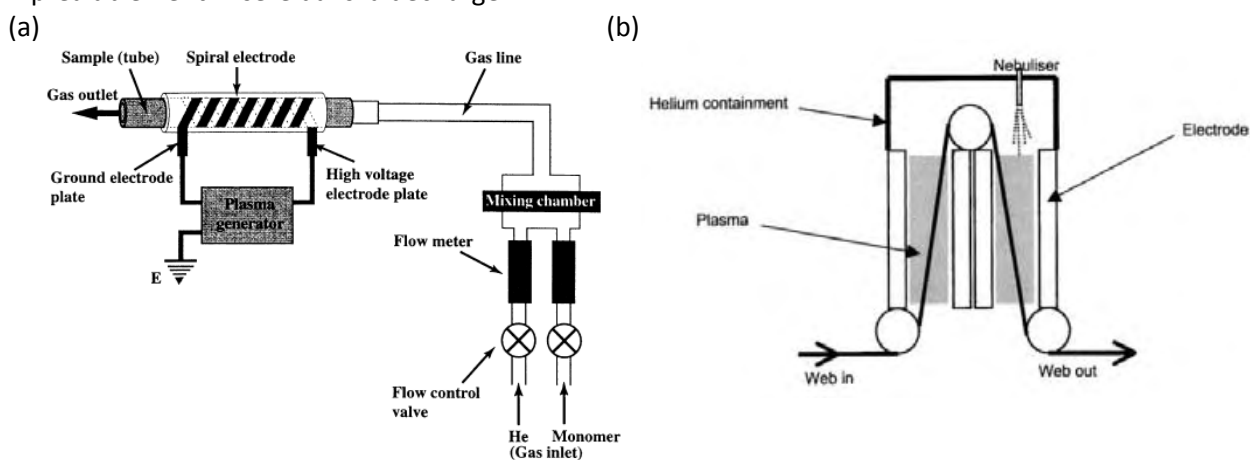


Figure I-5 : (a) Schéma du procédé DBD de Prat et al. [39] (b) Schéma du système APPLD de Dow Corning

La société Dow Corning [40] a industrialisé une nouvelle approche de DBDH pour la PECVD : la APPLD (pour Atmospheric Pressure Plasma Liquid Deposition) [41] (Figure I-5 (b)). Cette technologie peut être utilisée pour déposer, une couche polymère (ex. polypropylène) à partir d'un précurseur liquide (ex. acide polyacrylique), sur une surface flexible, en vue d'améliorer son adhérence, son étanchéité, sa résistance aux produits chimiques et aux huiles ou ses propriétés antimicrobiennes.

Les DBDH présentent également un fort intérêt pour le dépôt de couches inorganiques. A ce jour, en raison du large domaine applicatif de l'oxyde de silicium, la majorité des publications lui sont consacrées [13, 14, 35, 42-51]. A titre d'exemple, cet oxyde peut servir dans l'optique, pour la réalisation de couches antireflets [52]. Ou encore, dans le domaine de l'emballage alimentaire, cet oxyde est employé comme couche barrières à l'oxygène [53, 54].

Aux études dédiées aux films siliciés s'ajoutent de nombreuses autres associées aux dépôts de dioxyde de titane [55, 56], aux dépôts carbonés [57-59] ou encore aux nanotubes de carbone [60] etc.

Ces décharges homogènes présentent l'avantage de permettre le dépôt de couches minces dépourvues de défauts structuraux. De plus, l'utilisation d'un système de défilement du substrat ou

de la décharge permet le dépôt sur de grandes surfaces. Cependant, il existe deux principaux verrous à ce procédé. D'une part, l'homogénéité de ce type de décharge dépend fortement des paramètres expérimentaux. En effet, les DBDH sont sensibles à l'augmentation de puissance, à l'atmosphère gazeuse, à la quantité de précurseurs introduite et à la nature du substrat (elles sont délicates à obtenir sur un substrat conducteur) et par conséquent pouvant basculer aisément vers la décharge filamentaire. D'autre part, la distance entre le matériau à traiter et l'électrode à la haute tension doit être constante, ce qui rend difficile le traitement de substrat complexe tels que les bouteilles en plastiques, *etc.*

II-2-2. Les jets plasmas basés sur les DBD

L'utilisation de DBD en post-décharge (sous forme de jets plasmas) permet de s'affranchir de la majorité des limitations des DBD homogènes. Un flux de gaz contenant les précurseurs de dépôts est projeté à travers une DBD fortement inhomogène, ce qui assure l'obtention d'une post-décharge. Cette post-décharge, où seules subsistent les espèces à longue durée de vie (radicaux, métastables), est accessible en sortie d'appareillage via une fente diamétralement opposée à l'injection du gaz. C'est au niveau de cette post-décharge qu'ont lieu les traitements physico-chimiques.

Ces procédés jets plasmas, bien que très récents, connaissent un essor très important. Ils sont principalement utilisés pour le dépôt de couches minces de SiO_x [61, 62]. Vinogradov *et al.* [63] ont proposé un montage assurant le dépôt de couches fluorocarbonées (CF_x), à partir d'un plasma soufflé d'argon sur un substrat flexible (Figure I-6).

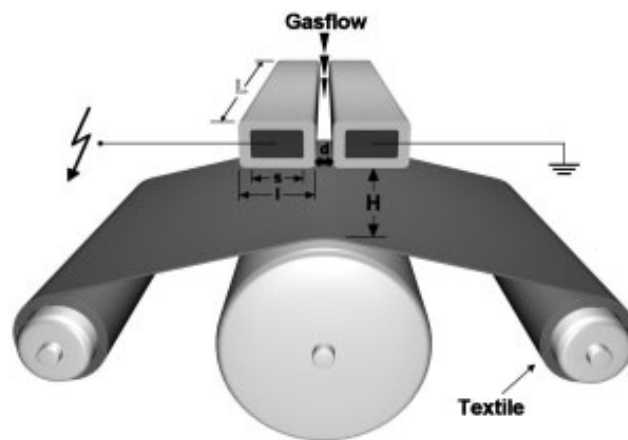


Figure I-6 : Schéma du procédé AP-PECVD de Vinogradov *et al.* [63]

Dans le domaine industriel, les jets plasmas inspirés des procédés DBD sont de plus en plus implantés. Citons pour exemple, le procédé ULS d'Acxys [64] (Figure I-7). Ce procédé possède une structure coaxiale composée de deux électrodes cylindriques. Deux fentes diamétralement opposées assurent la circulation des gaz précurseurs à travers les électrodes constituant une DBD. La décharge est générée entre l'espace inter-électrode. La post-décharge est accessible au niveau de la sortie de la buse. C'est au niveau de cette post-décharge qu'ont lieu les dépôts.

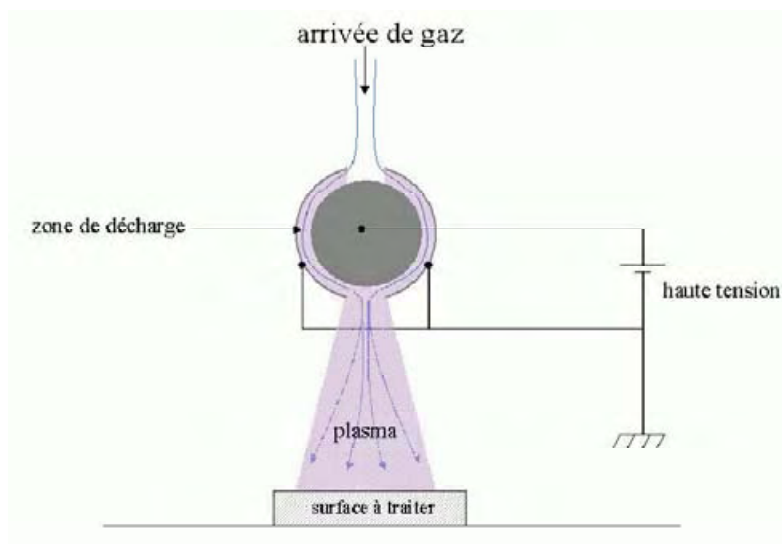


Figure I-7: Schéma du procédé ULS (AcXys Technologies) de Sindzingre et al. [65]

Les jets plasmas permettent de réaliser des dépôts de couches minces à basse température ($50^{\circ}\text{C} < t < 100^{\circ}\text{C}$) et sur tous types de surfaces et mêmes les objets tridimensionnels (bouteilles...). Cependant, de nombreuses limites technologiques persistent. D'une part l'utilisation de la post décharge est moins efficace que la décharge car les espèces énergétiques y sont moins nombreuses. D'autre part, l'utilisation des jets plasmas sur de grande surface nécessite le déplacement de la buse, provoquant nécessairement un recouvrement de couches, est entraîné donc un dépôt localement inhomogène.

II-3. Les AP-PECVD basés sur les jets Radio-Fréquence et Micro-Onde

Afin d'augmenter la quantité d'espèces énergétiques dans le jet, une solution consiste à utiliser des sources à plus haute fréquence. Ainsi, il existe des procédés utilisant des AP-PECVD basés sur des jets plasmas radio-fréquence et micro-ondes.

II-3-1. Les jets Radio-Fréquence

Les AP-PECVD basées sur les jets RF, permettent la génération de plasmas basse puissance aux applications de dépôts diverses. Par exemple, Moravej *et al.* [66, 67] ont étudié les propriétés de dépôts obtenus dans une décharge capacitive RF à la PA à partir d'un mélange hélium/hydrogène (Figure I-8 (a)). Koidea *et al.* [68], ont proposé un montage présenté sur la Figure I-8 (b) qui est constitué d'électrodes coaxiales dans lequel un flux d'hélium est injecté à travers une cathode reliée à un générateur capacitif RF (20-50 W).

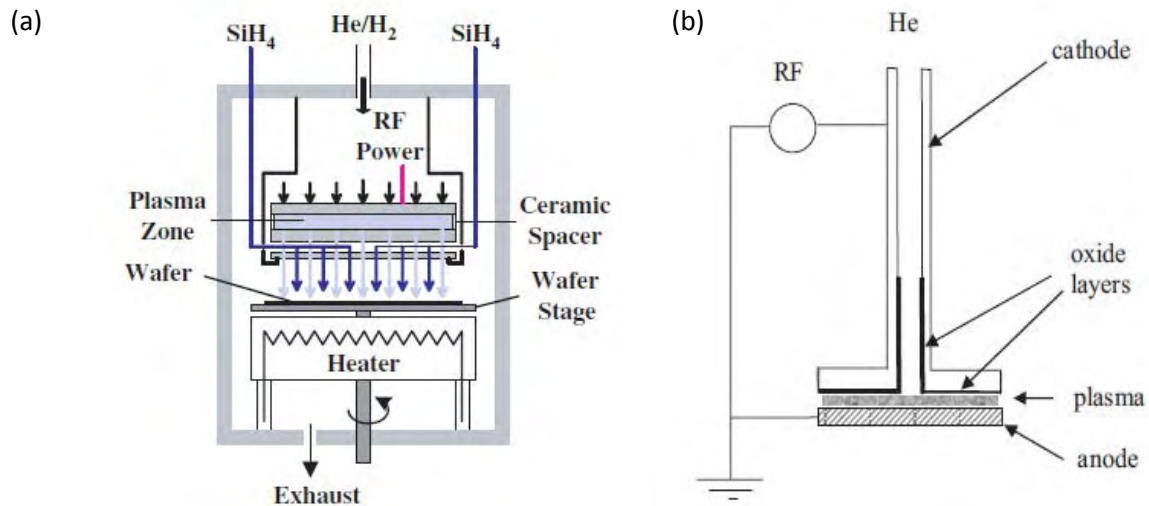


Figure I-8 : (a) Schéma du procédé AP-PECVD de Moravej et al. [66, 67] (b) Schéma du procédé AP-PECVD de Koidea et al. [68]

Jeong *et al.* [69], ont développé une torche plasma RF, l'APPJ (pour Atmospheric Pressure Plasma Jet) commercialisé par la société Surfx technologies [70]. L'APPJ est une torche plasma RF fonctionnant à faible puissance (quelques centaines watt), constitué de deux électrodes concentriques : l'électrode interne est reliée à un générateur RF alors que le tube extérieur refroidi à l'eau est à la masse. Ces procédés ont été appliqués au dépôt de silicium amorphe hydrogéné en injectant du silane au sein du plasma hydrogène-hélium en sortie de buse.

Des études sont également menées sur les dépôts de dioxyde de titane (TiO₂) [71] ou encore les dépôts de CeO_x [72], ZnO et SnO_x et fluorocarbonés.

II-3-2. Les jets Micro-ondes

Ce dernier type de procédés PA-PECVD utilise des sources micro-ondes (MW). Dans ce cas, les configurations utilisées diffèrent beaucoup des autres procédés (notamment par l'absence d'électrodes). Les micro-ondes sont guidées le long du dispositif et transmettent leur énergie aux électrons du gaz plasmagène. A la PA, ces procédés sont encore rares, leur développement étant restreint par des difficultés de configuration des réacteurs MW ainsi qu'à y maintenir une décharge froide. Néanmoins quelques exemples peuvent être cités. Hopfe *et al.* [73] ont industrialisés une source plasma micro-onde (2.45 GHz) fonctionnant à la PA, le CYRANNUS-I (Figure I-9-(a)), commercialisée par la société Iplass [74]. Elle génère un plasma homogène dans un tube de quartz et permet le traitement de surface mais aussi le dépôt d'oxyde de silicium.

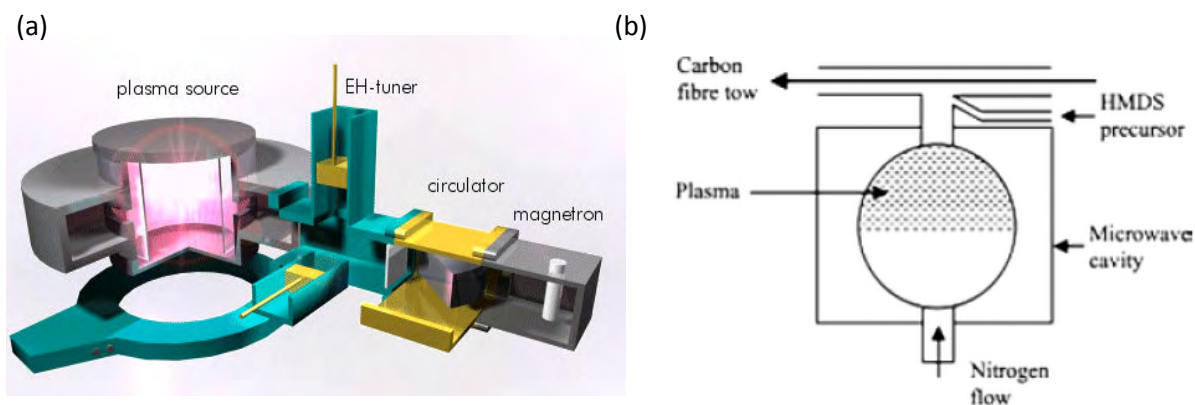


Figure I-9 : (a) Schéma du procédé CYRANNUS-I (b) schéma de la cavité résonnante de Brown et al. [75]

Dernièrement, un nouveau procédé de traitement, compatible avec un défilement en ligne connaît également un grand intérêt de la part de la communauté scientifique : il s'agit des décharges micro-ondes à cavité résonnantes. Ces dernières assurent l'obtention d'une décharge homogène à l'échelle du centimètre. Leur domaine d'application vise le nettoyage, la désoxydation et le dépôt de couches minces [76, 77]. Par exemple, Brown *et al.* [75] ont proposé un montage présenté sur la Figure I-9-(b), qui permet le dépôt de SiO_2 à partir du précurseur HMDS sur des fibres de carbone.

II-4.Objectifs du projet doctoral et conclusions

Il ne s'agit là que d'un bref état de l'art des plasmas froids générés à la pression atmosphérique : pour plus de détails le lecteur pourra trouver des documents spécialisés relatifs aux plasmas [8, 11, 78-80]. A l'heure actuelle, il est clair que dans le domaine des traitements de surface, les plasmas froids générés à la pression atmosphérique sont parfaitement intégrés industriellement. En revanche, le dépôt de couches minces par plasmas froids obtenus à pression atmosphérique en est encore à ses balbutiements.

Mon projet de doctorat consiste à étudier les procédés plasmas froids à la pression atmosphérique pour le dépôt de couches minces. L'intérêt d'un procédé à la pression atmosphérique vise à éliminer la nécessité d'un système à vide nécessaire pour les procédés plasma basse pression plus conventionnels et ainsi développer une technique aussi performante mais peu coûteuse pour s'approcher éventuellement de procédés de dépôts compatibles avec une production industrielle de masse à faible valeur ajoutée, tels que le dépôt en continu sur substrat flexible. Outre l'intérêt économique, mon projet de thèse vise à montrer la faisabilité des dépôts de couches minces par décharges contrôlées par barrières diélectriques (DBD), et ceci à travers deux applications multicouches : les multicouches barrières à l'atmosphère et les multicouches aux propriétés antibuées.

L'objectif de ce travail de thèse étant l'étude des dépôts de couche mince générés par DBD homogène. Nous nous appliquerons à présenter, plus en détails dans ce chapitre (1) la physique liée au DBD filamentaire et homogène et (2) une bibliographie sur les propriétés des couches minces obtenues par procédés plasmas froids atmosphériques.

III. Définitions et caractéristiques des Décharges contrôlées par Barrières Diélectriques (DBD)

Le comportement des décharges filamenteuses et des décharges homogènes obtenues dans un gaz noble ou dans l'azote étant fondamentalement différent, nous allons nous attacher à décrire les trois régimes de DBD : filamenteuse, Townsend en atmosphère d'azote, et Luminescente en atmosphère d'hélium, en commençant par un rappel des principales caractéristiques des DBD.

Le terme de DBD regroupe toutes les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant (diélectrique solide).

Les configurations géométriques des électrodes peuvent être de nature plan/plan, pointe/plan, multi-pointes/plan, couteau/plan, couteau/cylindre, fil/cylindre, etc.

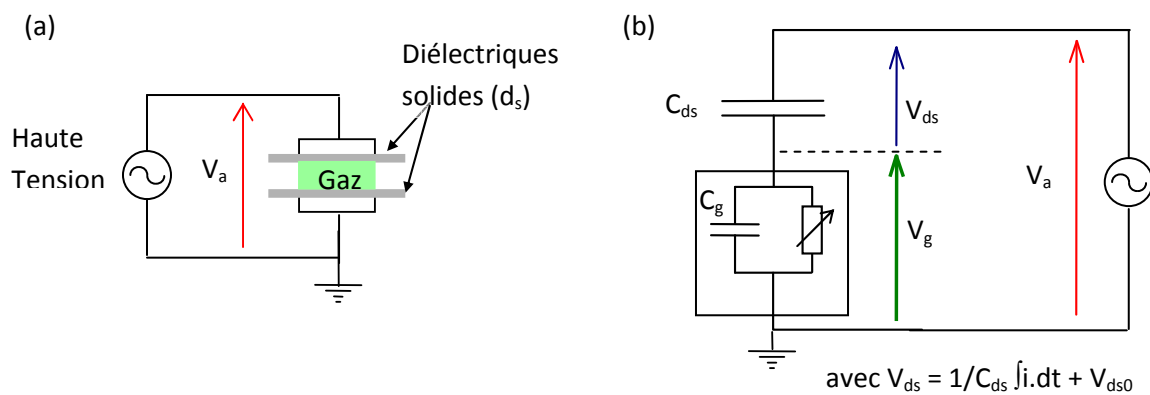


Figure I-10 : (a) Exemple de configuration de DBD avec 2 diélectriques solides ; (b) schéma électrique équivalent correspondant

La Figure I-10 (a) présente un exemple de configuration plan/plan. Le schéma électrique équivalent est présenté sur la Figure I-10-(b) (C_{ds} correspond à la capacité équivalente des deux diélectriques solides). Suite à l'application d'une tension V_a entre les électrodes, le claquage du gaz induit une accumulation de charges à la surface des diélectriques et donc une tension V_{ds} à leurs bornes. L'augmentation de cette tension à mesure du développement de la décharge entraîne une chute de la tension appliquée sur le gaz V_g ce qui conduit à l'extinction de la décharge. Le rôle des diélectriques est donc de limiter la charge, c'est-à-dire l'intégrale du courant pouvant transiter dans la décharge, et ainsi de prévenir la formation d'un arc comme cela peut arriver entre deux électrodes métalliques à la pression atmosphérique [81].

En contrepartie, la présence d'un diélectrique impose l'utilisation d'une excitation électrique alternative. Des différences de potentiel de l'ordre du kV à la dizaine de kilovolts et des fréquences variant de 50 Hz à 500 kHz sont typiquement utilisées pour claquer le gaz dans un espace inter-électrodes de quelques centaines de microns à quelques centimètres.

Chaque régime, filamenteux, Townsend et luminescent, est obtenu dans des configurations de réacteurs et des conditions expérimentales données, générant des mécanismes de claquage et d'entretien différents. Le mécanisme dominant est défini par la valeur du produit (pression \times

distance inter-électrodes). Au-delà de 20 torr.cm, le claquage de type streamer domine normalement. Dans cette étude, la pression de travail est de 760 torrs et la distance inter-électrode de quelques millimètres, nous devrions donc toujours être en régime filamentaire. Or, nous verrons que dans certaines conditions, il est tout de même possible de générer des décharges homogènes, débutant avec un claquage de type Townsend comme à plus faible produit pression x distance.

Les différents régimes de DBD, filamentaire et homogène, sont détaillés dans le paragraphe suivant à travers leur structure spatiale, leur principe de claquage et les densités des espèces présentes.

III-1. DBD filamentaire

III-1-1. Principe du claquage de type streamer

Suite à la présence d'un électron germe et d'un fort champ réduit (le champ réduit est égal au champ électrique divisé par la densité d'espèces neutres ; il s'exprime en Townsend), une avalanche électronique s'initie et se dirige vers l'anode. La différence de mobilité entre les ions et les électrons, entraîne la formation d'un front d'électrons se propageant vers l'anode, suivi d'une « traînée » d'ions quasi-immobiles (Figure I-11 (a)). Cette ségrégation des espèces engendre un champ local de charge d'espace. La distorsion induit une augmentation du champ en tête et en queue de l'avalanche qui se propage alors d'autant plus rapidement vers l'anode (Figure I-11 (b)).

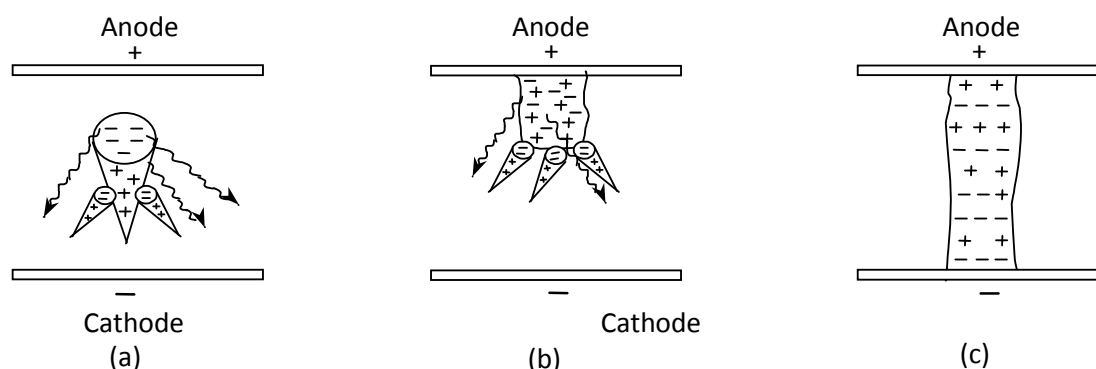


Figure I-11 : Développement d'un canal de décharge filamentaire avec : (a) transition avalanche-streamer, (b) propagation du streamer vers la cathode, (c) formation du canal de micro-décharge.

Si l'avalanche est suffisamment importante, le champ de charge d'espace positif résultant augmente jusqu'à devenir du même ordre de grandeur que le champ appliqué. Par ailleurs, un processus secondaire, attribué pour sa rapidité à la photo-ionisation dans le gaz et à l'émission de photoélectrons depuis la cathode, crée des électrons germes entre la charge d'espace positive de l'avalanche initiale et la cathode. Les avalanches issues des électrons secondaires se dirigent alors vers le nuage positif laissé par l'avalanche primaire et s'y raccordent, laissant derrière eux une nouvelle zone positive. Ainsi le canal se propage très rapidement vers la cathode, dans le sens opposé au mouvement des électrons. La micro-décharge est formée lorsque tête et queue de streamer ont atteint respectivement anode et cathode (Figure I-11 (c)). Les streamers peuvent donc être considérés comme des fronts d'ionisation dus à une charge d'espace positive qui se déplace de l'anode vers la cathode. Ils apparaissent comme une lueur qui commence près de l'anode et se propage vers la cathode. La photo-ionisation et l'effet photo-électrique jouent un rôle important en créant les électrons germes des avalanches secondaires qui entretiennent le streamer. En revanche,

celui-ci se développe sans contribution significative de l'émission secondaire à la cathode par bombardement ionique. Lorsque le streamer atteint la cathode, il se transforme en micro-décharge, une chute cathodique se forme et le bombardement ionique de la cathode devient prédominant. Le diélectrique ayant la particularité de stocker les charges, ceci entraîne une réduction de la tension localement appliquée sur le gaz et l'extinction très rapide de la micro-décharge. L'établissement d'un canal de décharge se fait en quelques nanosecondes et sa durée varie en fonction du gaz ; elle est d'environ 30 ns pour l'azote (40 ns pour l'air). L'amplitude du courant peut atteindre 100 mA. Le diamètre du canal de la micro-décharge est typiquement de 100 μm , ce qui conduit à des densités de courant pouvant atteindre 1000 A.cm^{-2} .

III-1-2. *Structure spatiale et caractéristiques électriques de la décharge filamentaire*

Une DBD filamentaire est formée d'un ensemble de micro-décharges se répartissant aléatoirement sur la surface des électrodes. Une photographie rapide de l'espace inter-électrodes permet de visualiser un certain nombre de ces micro-décharges se développant simultanément (Figure I-12).

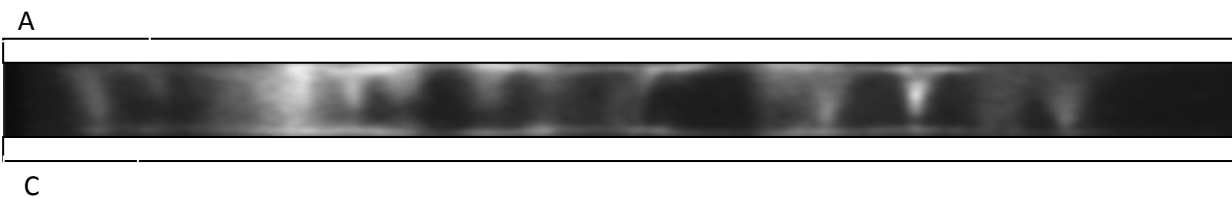


Figure I-12 : Photographie d'une décharge filamentaire (temps de pose : 10 ns)

L'évolution du courant de décharge et de la tension aux bornes des électrodes en fonction du temps montre une multitude de pics de courant (Figure I-13), chacun correspondant à la somme des courants traversant les canaux de décharge à chaque instant. Les diélectriques conduisent aussi à une répartition plus uniforme des canaux de décharge sur toute leur surface : tant que la tension appliquée augmente, des micro-décharges s'initient à de nouvelles positions.

Pour conclure, une décharge filamentaire est une décharge à barrière diélectrique constituée de micro-décharges se développant indépendamment les unes des autres et dont les caractéristiques sont données dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Caractéristiques d'un canal de décharge filamentaire

Durée (ns)	10-100
Vitesse de propagation (cm.s^{-1})	10^8
Diamètre d'un filament (mm)	0.1
Densité de courant (A.cm^{-2})	100-1000
Densité électronique (cm^{-3})	10^{12} - 10^{13}
Energie électronique moyenne (eV)	1-10
Densité ionique (cm^{-3})	10^{12} - 10^{13}
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{13} - 10^{14}

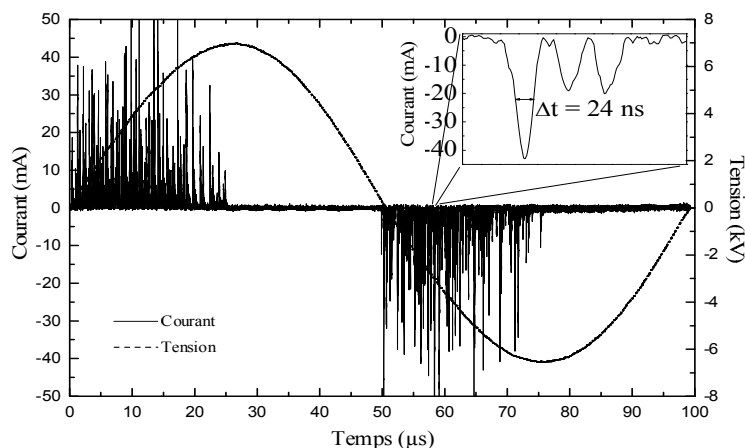


Figure I-13 : Caractéristiques électriques d'une décharge filamentaire dans l'azote

III-2. Décharge homogène à la Pression atmosphérique

Sans précaution particulière, les décharges obtenues à haute pression sont essentiellement filamenteuses. Cependant, dans certaines conditions, il est possible d'obtenir des décharges homogènes de type Townsend à la pression atmosphérique (DTPA) observées dans l'azote, ou de type luminescent (DLPA), observées dans les gaz rares (hélium, argon, xénon).

III-2.1. Structure spatiale et caractéristiques électriques

Contrairement à la décharge filamentaire, les décharges homogènes sont caractérisées par une répartition spatiale de la lumière radialement homogène sur toute la surface des électrodes. Il est important de noter que dès l'amorçage jusqu'au maximum du courant, la lumière est maximale à l'anode dans le cas de la DTPA et maximale à la cathode dans le cas de la DLPA (Figure I-14).

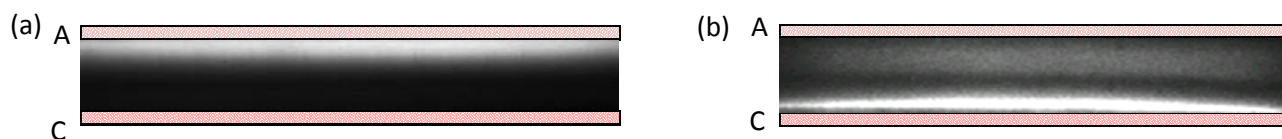


Figure I-14 : Photographies rapide (a) d'une décharge de Townsend dans l'azote et (b) d'une décharge Luminescente dans l'hélium prises au maximum du courant avec un temps de pause de 10 ns

a) La décharge de Townsend à Pression Atmosphérique (DTPA) dans l'azote

La Figure I-16-(a) présente l'évolution du courant de décharge et de la tension gaz en fonction de la tension appliquée sur les électrodes d'une DTPA. On constate que le courant de décharge est très différent de celui obtenu dans le cas d'une décharge filamentaire : il ne présente qu'un seul pic de courant par demi-période de la tension appliquée. L'amplitude de ce pic est moindre (quelques milliampères au lieu de quelques dizaines de milliampères dans le cas filamentaire) et sa durée est beaucoup plus longue (dizaine de microsecondes). La DTPA présente une densité de courant faible (de l'ordre de $0.1-10 \text{ mA.cm}^{-2}$). En régime établi, le courant d'une décharge de Townsend reste identique d'une période à l'autre. La tension gaz a un comportement singulier : après le claquage, elle continue d'augmenter jusqu'à une valeur correspondant à un champ de l'ordre de 40 kV.cm^{-1} , puis reste constante alors que l'amplitude du courant varie. Ainsi, à partir d'un certain degré

d'ionisation du gaz, toutes les variations de la tension appliquée sont reportées sur les diélectriques solides. Le fait qu'après le claquage la tension gaz augmente est en accord avec la première partie de la caractéristique tension-courant classiquement obtenue par un gaz à basse pression (Figure I-15), c'est-à-dire avec le fait que le courant est lié à une source extérieure d'électrons. De même, le fait que le courant varie alors que la tension gaz reste du même ordre de grandeur correspond bien au comportement d'une décharge de Townsend basse pression.

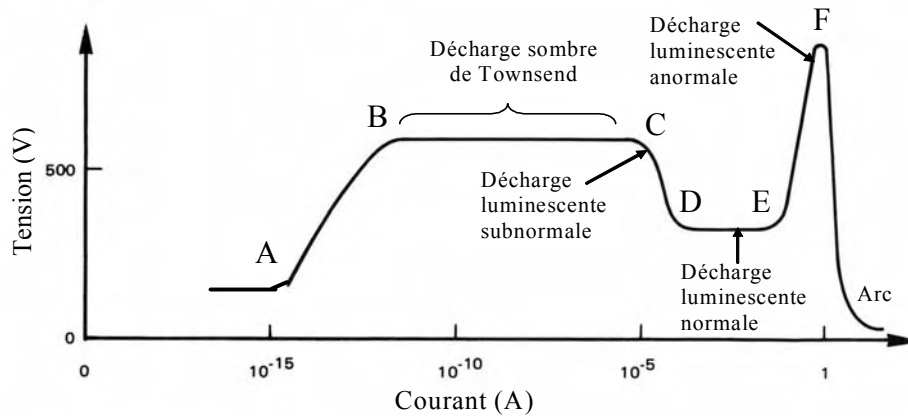


Figure I-15 : Caractéristique tension- courant des différents régimes de décharge en courant continu à faible pression

b) La décharge lumineuse à la PA (DLPA) dans l'hélium

La Figure I-16-(b) présente l'évolution du courant de décharge et de la tension gaz en fonction de la tension appliquée sur les électrodes d'une DLPA. On constate que le courant de décharge, comme en DTPA, ne présente qu'un seul pic de courant par demi-période de la tension appliquée, mais d'une durée plus courte (quelques microsecondes).

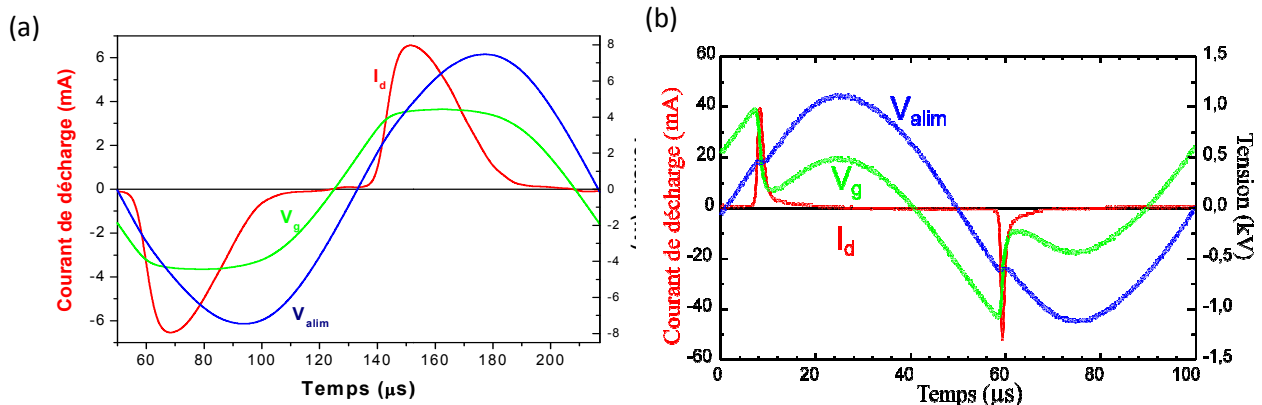


Figure I-16 : Tension appliquée (V_{alim}), tension gaz (V_g), et courant de décharge (I_d), dans (a) le cas d'une décharge de Townsend dans l'azote (b) le cas d'une décharge Luminescente dans l'hélium

Comme en DTPA, la forme du courant est identique d'une décharge à la suivante. La DLPA est une décharge lumineuse subnormale [31], caractérisée par une densité de courant plus importante que dans le cas Townsend (typiquement de l'ordre de $10\text{-}100\text{ mA.cm}^{-2}$) ainsi que par une tension aux

bornes du gaz qui chute tandis que le courant augmente (Figure I-16-(b)). Ce comportement est bien en accord avec la formation d'une chute cathodique [29].

III-2.2.Principe de claquage dans les décharges homogènes

L'émission secondaire à la cathode dépend du coefficient d'émission secondaire surfacique γ ainsi que de la quantité d'espèces énergétiques atteignant la cathode (ions, métastables et photons). Nous allons donc voir comment l'effet mémoire d'une décharge à la suivante (par le biais des ions ainsi que les espèces métastables à longues durées de vie) permet d'obtenir une décharge homogène.

a) La décharge de Townsend à la PA (DTPA) dans l'azote

L'effet mémoire, d'une décharge à la suivante, peut rendre caduque la règle selon laquelle, pour un produit (pression \times distance) supérieur à quelques Torr.cm un claquage de Townsend ne peut pas être observé. En fait, la valeur limite du produit $P \times d$ dépend de α et de γ . Plus α augmente lentement avec le champ électrique et plus γ est grand, plus le produit $P \times d$ peut être élevé tout en maintenant un claquage de Townsend dans lequel les électrons générés sont émis par la cathode. Le travail expérimental réalisé au (LAPLACE) a montré l'importance des métastables de l'azote $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ et le modèle numérique développé par P. Ségur permet d'expliquer l'ensemble des comportements observés.

Le modèle monodimensionnel est basé sur la résolution des équations de continuité pour chaque espèce du gaz (électrons, ions, neutres excités ou non). Les équations de continuité et de transfert de quantité de mouvement des particules chargées sont couplées avec l'équation de Poisson. L'émission secondaire due au bombardement ionique et aux métastables est incluse dans les conditions aux limites, tout comme la charge des diélectriques solides. Enfin, les interactions entre particules sont également prises en compte afin d'obtenir les variations spatio-temporelles des densités de l'ensemble des espèces présentes dans le gaz et celles du champ électrique. La Figure I-17 compare le courant de décharge expérimental avec le résultat de la modélisation numérique.

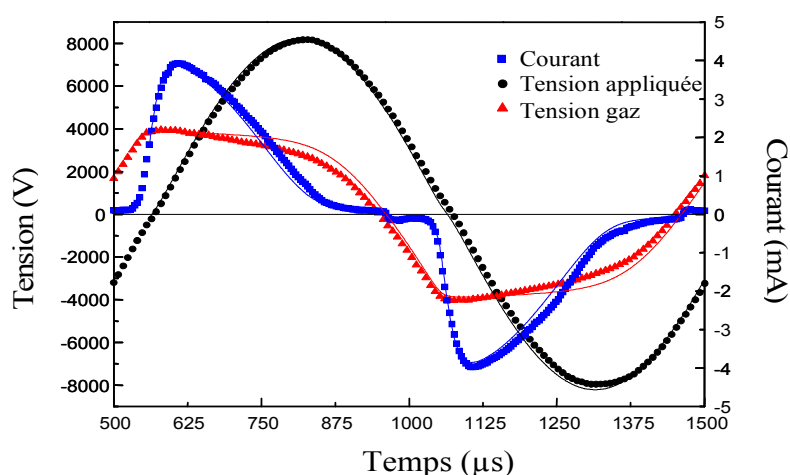


Figure I-17 : Comparaison des caractéristiques électriques expérimentales (symboles) et modélisées (traits) d'une décharge de Townsend

Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-18, le champ électrique calculé au maximum du courant présente une distribution spatiale typique d'une décharge de Townsend. La différence de mobilité entre électrons et ions est à l'origine de la différence de densité (de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} pour les ions et 10^8 cm^{-3} pour les électrons au maximum du courant).

L'obtention d'un claquage de Townsend suppose qu'un mécanisme exacerbe l'émission d'électrons secondaires à la cathode avant que le champ ne soit suffisant pour induire la formation d'une grande avalanche électronique qui conduirait au développement d'un streamer.

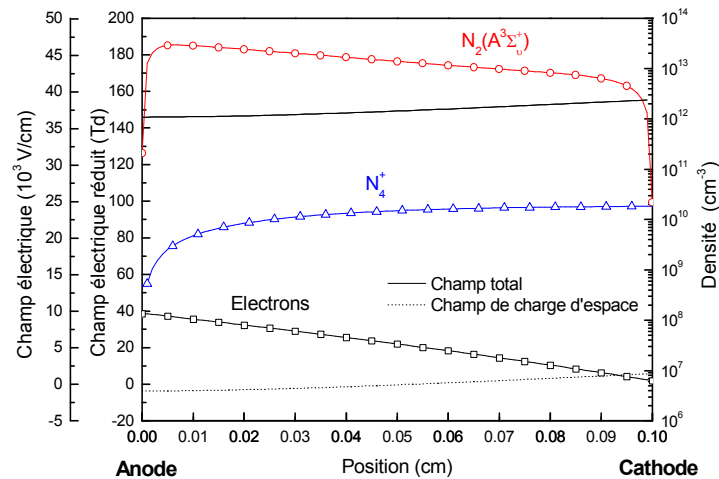


Figure I-18 : Variation spatiale de la densité d'ions et d'électrons et champ électrique réduit modélisés au maximum de courant en décharge de Townsend

Les travaux menés ces dernières années au LAPLACE semblent montrer que les métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ jouent un rôle important dans la génération d'électrons secondaires. En effet, les métastables aussi, comme les ions, peuvent être efficaces pour créer des électrons secondaires par bombardement de la cathode. Les résultats de modélisation numérique présentés sur la Figure I-19 montrent les flux de métastables et d'ions sur un des deux diélectriques durant une période.

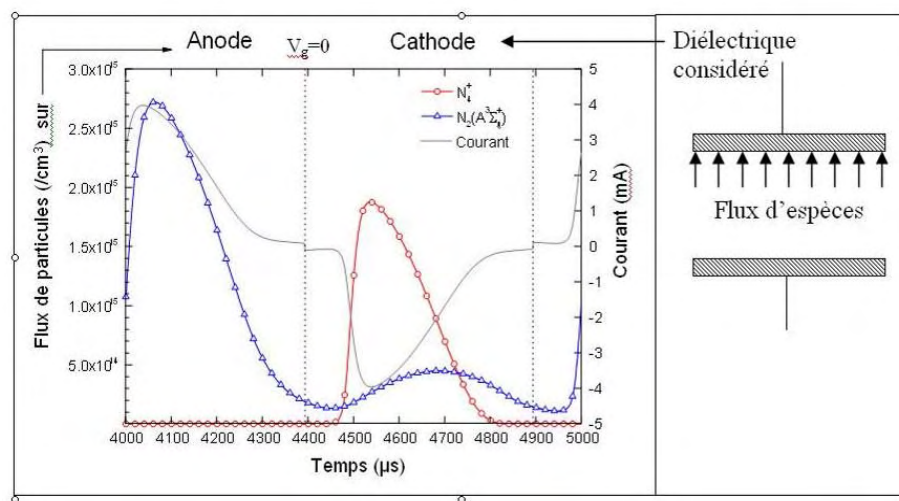


Figure I-19 : Modélisation des flux de métastables et d'ions sur un des diélectriques durant une période en DTPA

Le flux de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ à la cathode est de l'ordre de $2.10^{14} \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ lors de l'amorçage, soit un dixième de la valeur maximale atteinte par le flux d'ions. Au maximum du courant, cette forte valeur du flux de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ s'explique par l'absence de colonne positive. En effet, durant la décharge, le champ électrique est quasiment uniforme dans l'espace inter-électrodes. De ce fait, la densité d'électrons est maximale à l'anode tout comme celle des $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ qui sont créés par impact électronique selon l'équation :



Ces espèces étant neutres, leur déplacement est conditionné par la diffusion, donc fonction du gradient de concentration. Leur densité étant forte à l'anode, une partie atteint la surface malgré la faible diffusion à la pression atmosphérique.

A l'inversion de polarité, lorsque le diélectrique précédemment anode devient cathode, le flux de métastables reste important puisqu'il est indépendant du champ électrique. Ainsi, la diffusion des métastables induit une émission continue d'électrons par la cathode d'autant plus importante que le champ à la cathode a augmenté. Entre deux décharges, la cathode est donc une source d'électrons germes d'autant plus importante que le flux de métastables est fort. Lorsque α augmente sous l'effet de l'accroissement du champ électrique, ces électrons sont à l'origine d'avalanches électroniques qui induisent une augmentation du courant sans que la décharge ne soit auto-entretenu, et d'autant plus importante que la tension augmente et donc, que le coefficient d'ionisation α augmente. Ce n'est que lorsque suffisamment d'ions, créés par ces avalanches, atteignent la cathode que le régime de Townsend est atteint, et que la tension appliquée sur le gaz est constante. D'après les résultats de modélisation, ce mécanisme permet d'abaisser le champ de claquage du gaz d'environ 25%, conduisant à un amorçage sous champ suffisamment faible pour éviter la formation de streamers.

De plus, ces métastables ayant une énergie relativement élevée (6.2 eV) et se trouvant en forte concentration (10^4 - 10^5 fois supérieure à celle des électrons), ils interviennent probablement dans les mécanismes de dissociation.

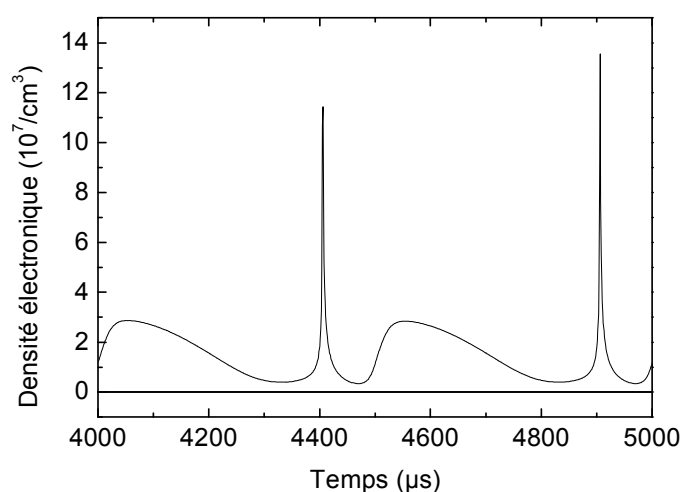


Figure I-20 : Densité électronique modélisée, moyennée dans l'espace inter-électrodes en fonction du temps, en décharge de Townsend

La Figure I-20, qui présente la densité électronique moyennée sur l'espace inter-électrodes en fonction du temps, illustre une conséquence assez remarquable du principe de fonctionnement de cette décharge : la densité d'électrons est maximale (quelques 10^8 cm^{-3}) lorsque la tension appliquée sur le gaz est nulle ($t=4400 \text{ }\mu\text{s}$). Ceci est lié au fait que l'émission secondaire par les métastables constitue une source continue d'électrons qui traversent le gaz d'autant plus vite que le champ est fort. Si le champ est nul, ils s'accumulent dans l'espace inter-électrodes. L'attachement est donc favorisé dans le cas de gaz électronégatifs. La signature de cette accumulation d'électrons entre deux décharges peut être observée sur le courant de décharge. Premièrement, le courant n'est jamais nul entre deux décharges, signe de la production permanente de charges. Ensuite, le courant présente souvent un renflement au moment de l'inversion de polarité, c'est-à-dire au changement de signe de la tension appliquée sur le gaz. Il s'agit du "pic de courant inverse" (Figure I-19), dû au maximum de la densité électronique pendant l'inversion de polarité. Dès que cette inversion est réalisée, les électrons se dirigent rapidement vers la nouvelle anode, ce qui induit la formation de ce léger pic de courant. Pour résumer, les principales caractéristiques des décharges de Townsend (DTPA) sont données dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: Caractéristiques d'un canal d'une décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique et d'une décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique

	DTPA	DLPA
Durée	Dizaine de μs	quelques μs
Densité électronique maximale (cm^{-3})	10^7 - 10^8	10^{10} - 10^{11}
Densité ions maximale (cm^{-3})	10^{10}	10^{10}
Plasma neutre	Non	Oui (colonne positive)
Densité de métastables (cm^{-3})	10^{13}	10^{11}
Densité de courant (mA/cm^2)	0.1 à 10	10 à 100
Gaz vecteur	N_2 , Air, N_2O	Mélange Penning He, Ar, Ne
Gap typique	< 2mm	> 2mm
Fréquence typique	< 10 kHz	> 1 kHz
Puissance à 10 kHz	$\sim \text{W.cm}^{-3}$	$\sim 0.1 \text{ W.cm}^{-3}$

b) La décharge luminescente à la PA (DLPA) dans l'hélium [29]

Tandis que dans l'azote, la décharge est de type Townsend, dans l'hélium la décharge présente la structure d'une décharge luminescente (DLPA). Cette différence s'explique par un degré d'ionisation maximal du gaz de l'ordre de 10^{-11} dans N_2 et de 10^{-8} dans l'He. Dans les deux cas, un claquage de Townsend est à l'origine de la décharge. Ce claquage est obtenu si l'effet mémoire d'une décharge à la suivante est suffisamment important.

Les travaux menés par le passé semblent montrer que, dans les décharges de gaz rares (argon, hélium), les espèces chargées (ions et dans une moindre mesure les électrons) sont piégés dans la colonne positive. Ceci permet un effet mémoire d'une décharge à la suivante [33], ces espèces chargées influençant beaucoup le maintien de la décharge homogène d'une décharge à l'autre.

La Figure I-21 présente la distribution spatiale du champ électrique calculé au maximum du courant, de la densité électronique et de la densité de He_2^+ , espèce ionique dominante dans la décharge. Le champ électrique présente une distribution spatiale typique d'une Décharge Luminescente. On peut en effet distinguer, de la cathode à l'anode, les quatre régions typiques d'une décharge

luminescente : (1) une chute cathodique intense avec un champ maximal de l'ordre de 10 kV/cm ; dans cette région, qui s'étend sur 0.4 mm, la densité ionique est très élevée ($2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) ; (2) une lueur négative de 0.4 mm de longueur, dans laquelle la densité ionique et électronique est de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} ; (3) un espace sombre de Faraday (1.1 mm), dans lequel une faible charge d'espace négatif se forme ; et enfin (4) une colonne positive (2.7 mm) où le champ électrique est uniforme (700 V/cm) ; dans cette région, on observe une diminution de la mobilité des électrons à cause de leurs interactions avec les ions ($2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) (diffusion ambipolaire).

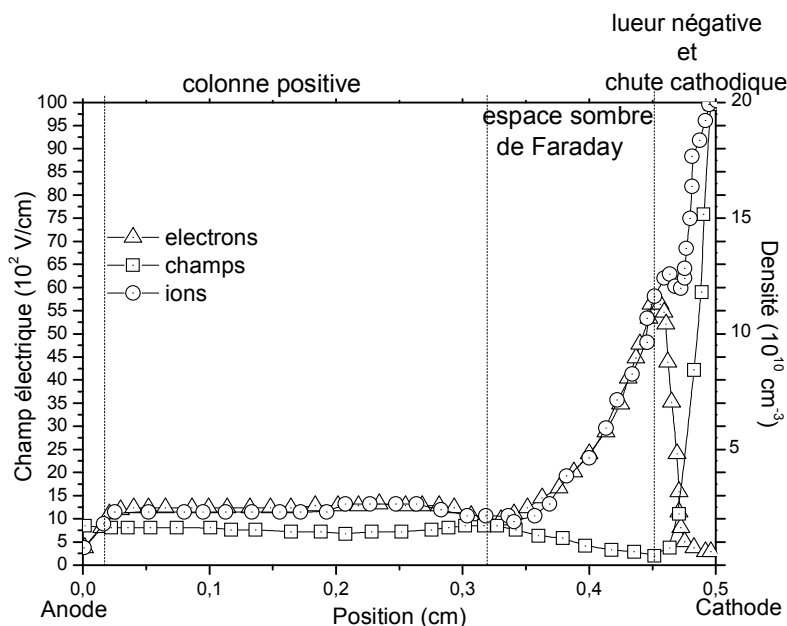
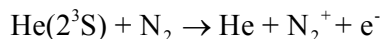


Figure I-21 : Variation spatiale de la densité d'ions et d'électrons et champ électrique modélisés au maximum de courant en Décharge Luminescentes d'hélium [29]

Dans les décharges obtenues en gaz rare, un mélange Penning est une condition *sine qua non* à l'établissement ainsi qu'à l'entretien d'une décharge homogène [82]. Dans le cas de l'hélium, les niveaux énergétiques très importants des métastables (19.82 eV pour $\text{He}(2^3\text{S})$ et 20.61 eV pour $\text{He}(2^1\text{S})$) font qu'ils peuvent potentiellement ioniser toutes impuretés présentes dans le mélange plasmagène par ionisation Penning :



Équation I-2

La présence de métastables et d'impuretés assure ainsi la création d'électrons germes en quantité suffisante pour générer une décharge sous faible champ avec un claquage de type Townsend. Cette faible tension de claquage ainsi qu'une légère surtension pour entretenir la décharge empêche un claquage de type streamer malgré la haute pression. L'activité permanente des métastables permet d'entretenir la décharge en fournissant un nombre d'électrons germes suffisant d'une décharge à la suivante. Pour résumer, les principales caractéristiques des décharges Luminescentes (DLPA) sont données dans le Tableau I-2.

Les principes d'obtention de la décharges de Townsend dans l'azote (basée sur l'émission secondaire à la cathode par les métastables) et Luminescentes dans l'hélium (basée sur l'ionisation Penning) peuvent donc être présentés par les schémas synoptiques de la Figure I-22.

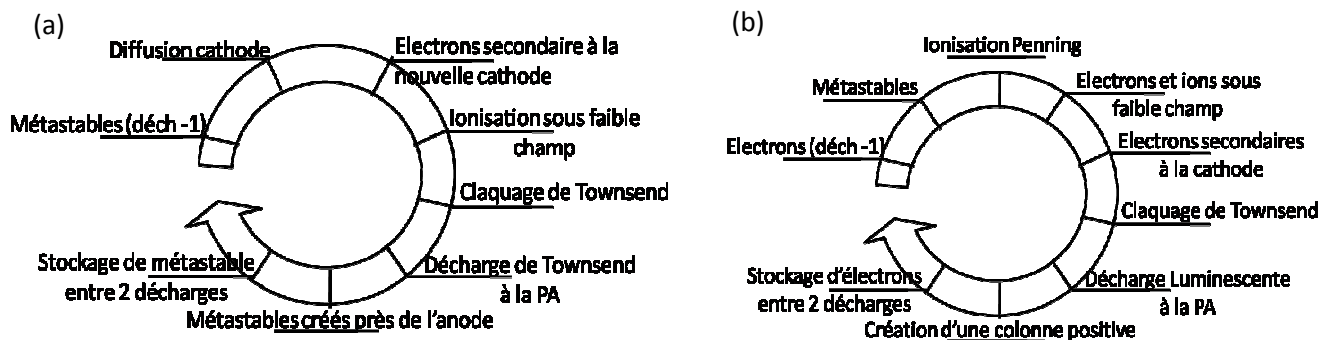


Figure I-22 : Principe d'obtention d'une (a) DTPA dans l'azote (basée sur l'émission secondaire induite par les métastables) et dans une (b) DLPA dans les gaz rares (basée sur une forte contribution de l'ionisation Penning)

Après avoir explicité les différents régimes de fonctionnement des DBD, nous allons maintenant présenter une étude bibliographique traitant des propriétés des couches minces organosiliciées par PECVD utilisant ces décharges.

IV. Propriétés des dépôts de couches minces obtenus par procédés DBD à partir de monomères organosiliciés

Les précurseurs organosiliciés utilisés pour le dépôt de couches minces tels que l'hexaméthylsiloxane (HMDSO), l'hexaméthylsilazane (HMDSN) et le tétraéthoxysilane (TEOS) présentent l'avantage d'être stables, non toxiques, faciles à stocker et peu onéreux, ce qui explique leur succès au sein de la communauté scientifique.

Cependant, malgré l'existence de nombreuses études réalisées afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de dépôts obtenus à partir de ces précurseurs organosiliciés avec ou sans espèces oxydantes (oxygène, protoxyde d'azote), les réactions en phase gaz et en phase solide ne sont pas toujours clairement identifiées. Le problème est d'autant plus complexe que les plasmas générés à haute pression présentent de larges disparités en termes de densité et d'énergie des espèces chargées, que la bibliographie liée aux mécanismes de croissance est moins étoffée qu'en basse pression, ainsi que des outils de diagnostic de la phase gaz sont plus complexes à mettre en œuvre.

Ainsi, nous présenterons, dans un premier temps, une synthèse bibliographique des dépôts de couches minces organosiliciées et siliciées obtenus à la PA par DBD. Puis, dans un second temps nous présenterons les mécanismes de dépôts envisagés dans les DBD à la pression atmosphérique.

IV-1. Dépôts de couches minces par DBD à la pression atmosphérique

Compte tenu de l'application visée dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons ici plus particulièrement aux dépôts siliciés. Les principaux précurseurs des dépôts sont les mêmes que ceux utilisés pour les procédés plasma basse pression, à savoir : le silane (SiH_4), l'hexaméthylsiloxane (HMDSO : $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$), l'hexaméthylsilazane (HMDSN : $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$) ou encore le tétraéthoxysilane (TEOS : $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$). Le précurseur est fortement dilué dans un gaz neutre (argon, azote ou hélium) auquel on ajoute éventuellement un gaz oxydant (protoxyde d'azote ou oxygène) ou de l'ammoniac

suivant le précurseur utilisé et la couche souhaitée. Notons que dans le cas d'une décharge homogène, les proportions de ces différents éléments sont limitées sous peine de déstabiliser la décharge et de transiter en régime filamentaire [48, 83]. Ceci se traduit généralement par un dépôt non homogène (Figure I-23).

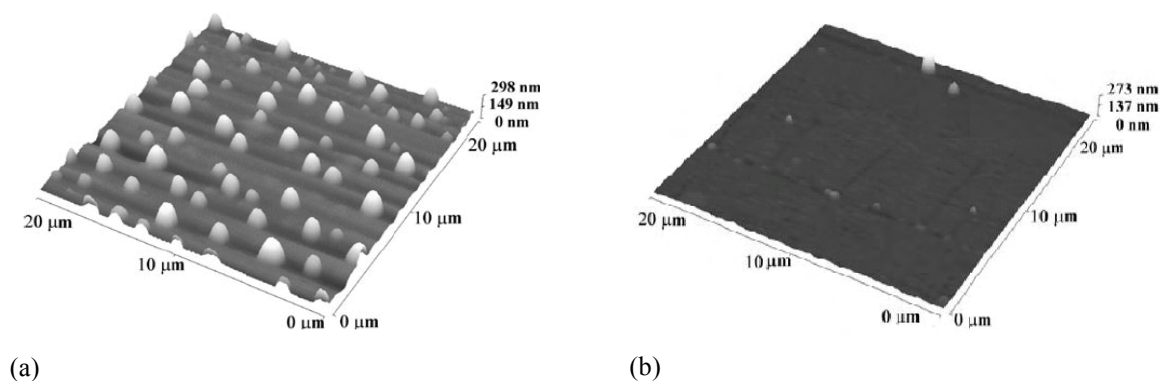


Figure I-23 : Images AFM d'un dépôt réalisé par (a) DBD filamentaire et (b) DBD homogène

Les différentes études menées ont permis de montrer que les mécanismes de croissance à pression atmosphérique sont similaires à ceux rencontrés à basse pression. Néanmoins, à pression atmosphérique, le plasma étant fortement collisionnel, la diffusion est limitée. Par conséquent, les espèces réactives peuvent faire l'objet de nombreuses collisions avant d'atteindre la surface, elles peuvent donc plus facilement réagir en phase gaz et ainsi conduire à une croissance en phase gaz et à la formation de poudres (Figure I-24).

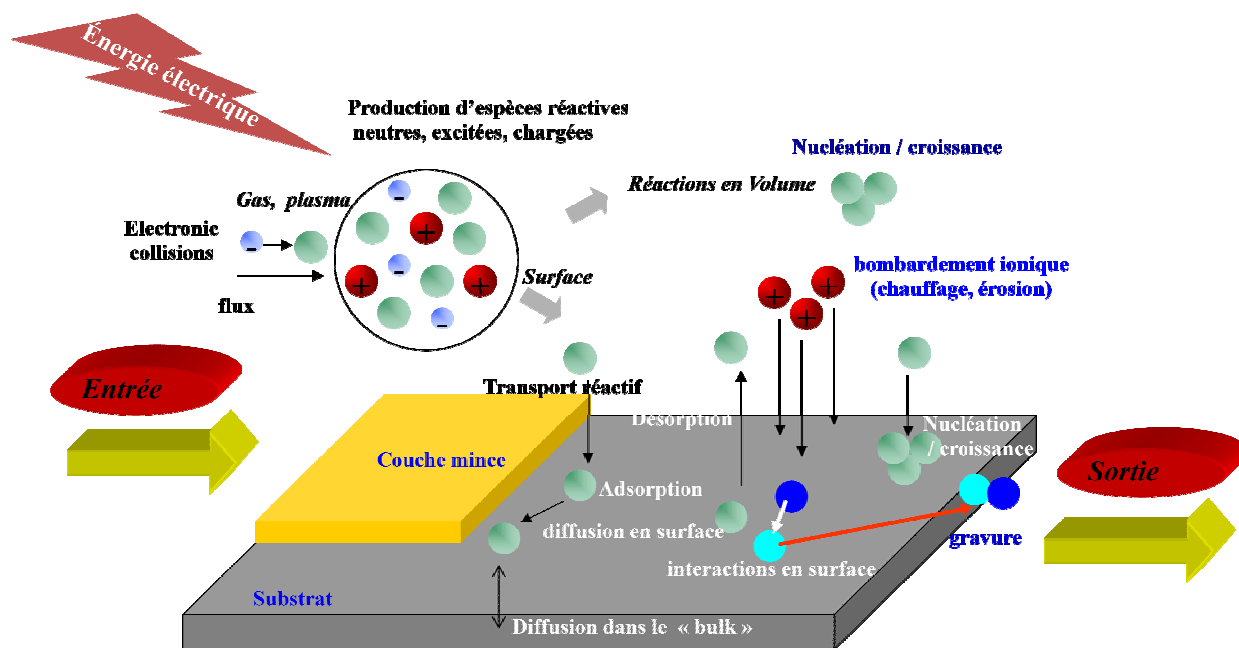


Figure I-24 : Représentation schématisée des étapes clés durant un procédé PECVD

Ceci étant, le rapport entre croissance en phase gaz et en surface dépend fortement de la réactivité du précurseur. Il est, ainsi, tout à fait possible d'éviter la formation de poudres en utilisant, par exemple, des vapeurs organosiliciées [13, 14, 42, 45, 46, 48-50, 83, 84] plutôt que du silane pour réaliser des dépôts siliciés. En effet, les études menées par Massines *et al.* [83] en fonction du temps

de résidence dans la décharge ont montré que même si l'utilisation de silane permet d'obtenir un dépôt dense en entrée de décharge, on observe assez rapidement la présence de poudres nanométriques dans le dépôt (Figure I-25).

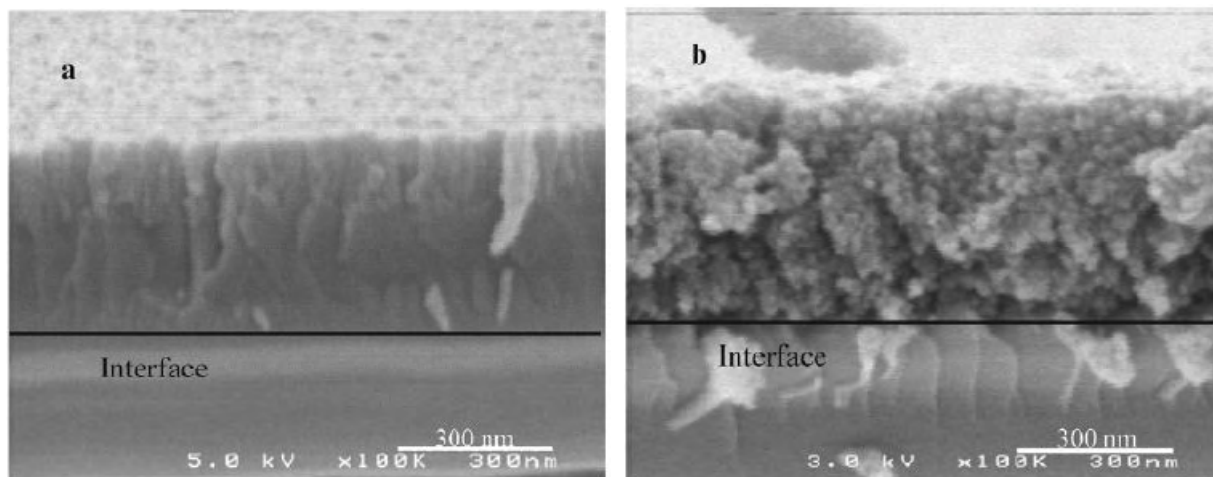


Figure I-25 : Photographies MEB en coupe (a) en entrée de décharge, (b) au maximum de dépôt dans le cas d'un dépôt réalisé à partir de silane

Cependant, comme les précurseurs organosiliciés sont moins réactifs et que leurs molécules sont plus complexes, leurs transformations ne sont pas aussi rapides et aussi simples que dans le cas du silane. Ce qui peut entraîner la présence de fragments "organiques" dans les dépôts de type : Si-C, Si-CO, Si-CH₃, ...

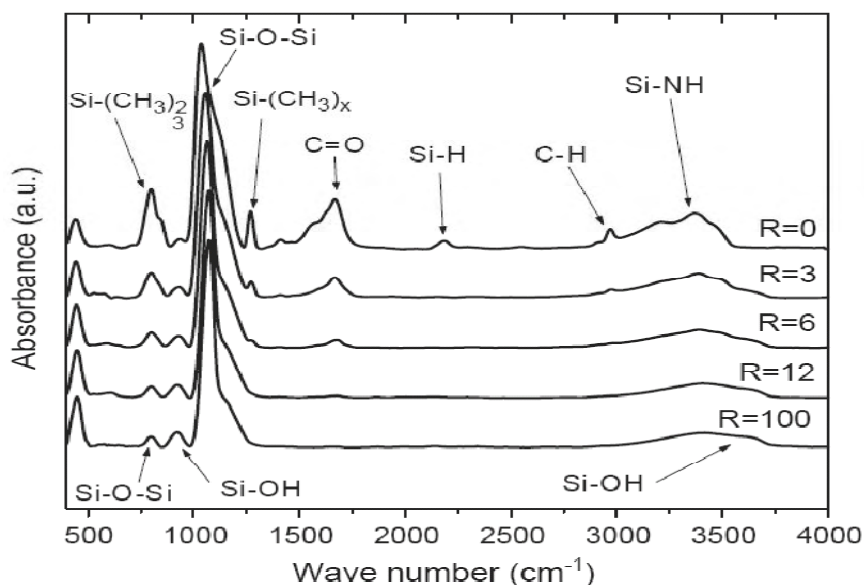


Figure I-26 : Spectre FTIR normalisé pour différents rapports $R=[N_2O]/[HMDSO]$ [83]

La Figure I-26 présente un exemple de spectre FTIR dans le cas d'un dépôt réalisé en N₂/HMDSO/N₂O sur silicium. R correspond au rapport des pressions partielles de N₂O sur HMDSO. Comme on peut le voir sur cette figure, l'augmentation de la quantité de N₂O permet de passer d'un dépôt de type SiO_xN_yC_zH_w à un dépôt de type SiO₂ contenant des fonctions Si-OH [42, 83]. Un rapport N₂O/HMDSO

de 6 suffit pour qu'il n'y ait plus de liaisons NH. Quant au carbone, il n'est pas détecté pour des rapports supérieurs ou égaux à 12 (Figure I-26).

Dans l'optique du développement d'un procédé industriel, il est impératif de pouvoir faire défiler le matériau dans la zone plasma afin de pouvoir traiter de grandes dimensions. La vitesse de déplacement est généralement de l'ordre du cm par minute. La Figure I-27 présente un exemple de montage permettant un traitement en défilement du substrat.

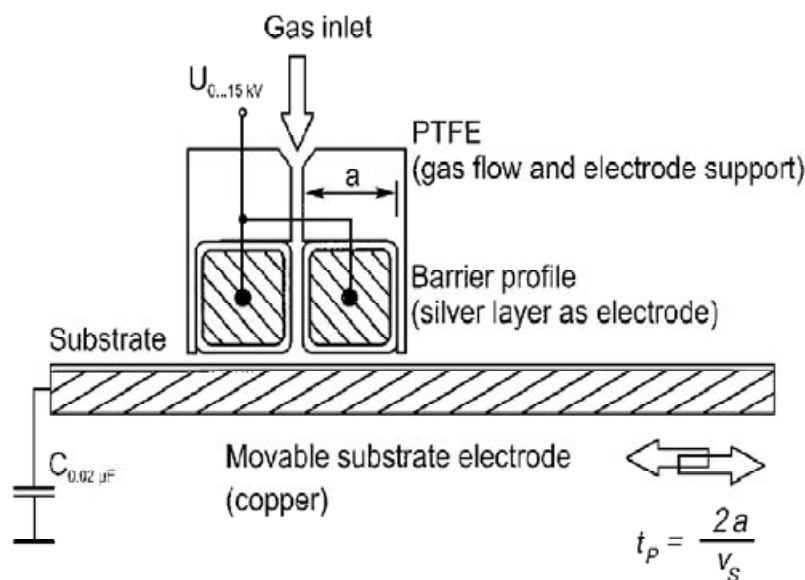


Figure I-27 : Exemple de système de défilement [14]

Les vitesses de dépôt obtenues à partir de décharges homogènes sont généralement inférieures à 30 à 40 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ [83] pour des dépôts denses. Des vitesses de l'ordre du $\mu \cdot \text{min}^{-1}$ peuvent être atteintes dans le cas de dépôts poreux dû à l'accumulation de nano particules formées dans la phase gaz. Trunec *et al.* [48] obtiennent une vitesse de dépôt maximale de 100 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ mais avec une pression partielle de gaz réactif qui semble très importante pour obtenir une décharge homogène. En effet, la pression partielle maximale de gaz réactif semble être une des limitations de ce type de décharge.

Ainsi, bien que la majorité des études concernent l'utilisation de DBD homogènes, des travaux ont aussi été réalisés avec des DBD filamenteuses [13, 14, 50, 84]. Leur principal intérêt est de permettre l'utilisation de pressions partielles de gaz réactifs beaucoup plus élevées (de l'ordre de plusieurs milliers de ppm). Cela permet d'obtenir des vitesses de dépôt de l'ordre de la centaine de nm par minute. Zhu *et al.* [50] ont obtenu un dépôt de SiO_2 inorganique à partir de HMDSO en DBDF d'azote mais en réacteur ouvert. Ils soulignent le rôle important de l'oxygène dans la chimie en phase gaz aussi bien à BP qu'à PA. Dans ces conditions, l'oxygène de l'atmosphère a été suffisant pour éliminer les atomes de carbone de la surface. Cependant, les couches déposées sont généralement moins homogènes. On peut voir, par exemple, sur la Figure I-28 que le dépôt réalisé en mélange Ar-HMDSO présente de nombreuses particules nanométriques voire micrométriques en surface [13]. Notons également que Rymuza *et al.* [84] obtiennent également des propriétés mécaniques inhomogènes pour leurs dépôts réalisés en mélange N_2 -HMDSN- NH_3 avec une décharge filamenteuse. Thyen *et al.* [4] ont quant à eux montré que dans une décharge Corona d'argon ou d'azote, la couche formée à partir du monomère TEOS révèle une faible cohésion.

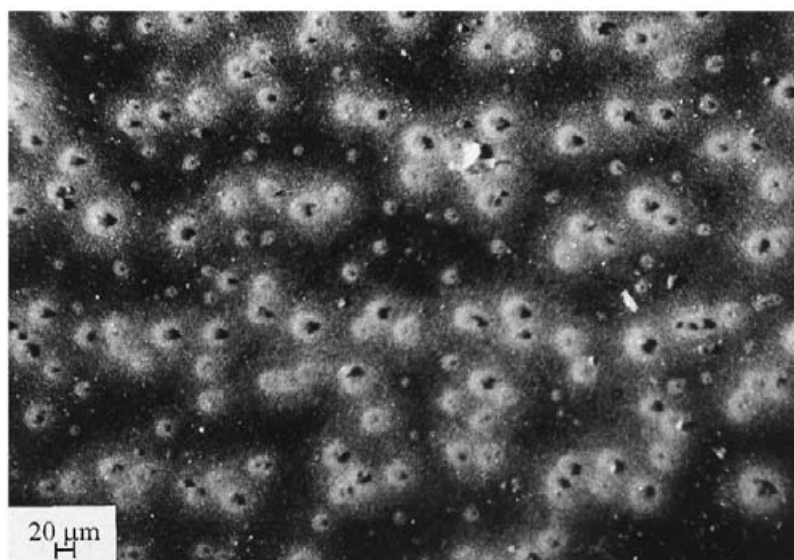


Figure I-28 : Photographie MEB de la surface d'un dépôt réalisé par décharge filamentaire

Compte tenu de ces limites, les DBDF permettent néanmoins de réaliser des dépôts sur des substrats impossibles à traiter dans une décharge homogène, tels que les surfaces conductrices. Par exemple, dans le cadre de ses travaux de thèse, Petit-Etienne [85, 86], a obtenu des dépôts organiques et inorganiques, déposé sur des substrats en acier, via une DBDF sous atmosphère contrôlée d'azote.

IV-2. Mécanismes de dépôts

Cette section propose une étude bibliographique succincte sur les mécanismes de dissociation de l'HMDSO à la PA.

Concernant les DBD filamenteux, Sonnenfeld *et al.* [14] ont proposé un mécanisme chimique de dissociation de HMDSO (Figure I-29). Ils considèrent deux voies de dissociation. La voie principale consiste à casser la liaison Si-C et à former des radicaux de taille relativement importante ; ces radicaux peuvent ensuite migrer vers la surface ou se recombiner. L'autre voie possible consiste à casser la liaison Si-O et à former des radicaux siliciés de plus petite taille pouvant à leur tour aller vers la surface ou se recombiner.

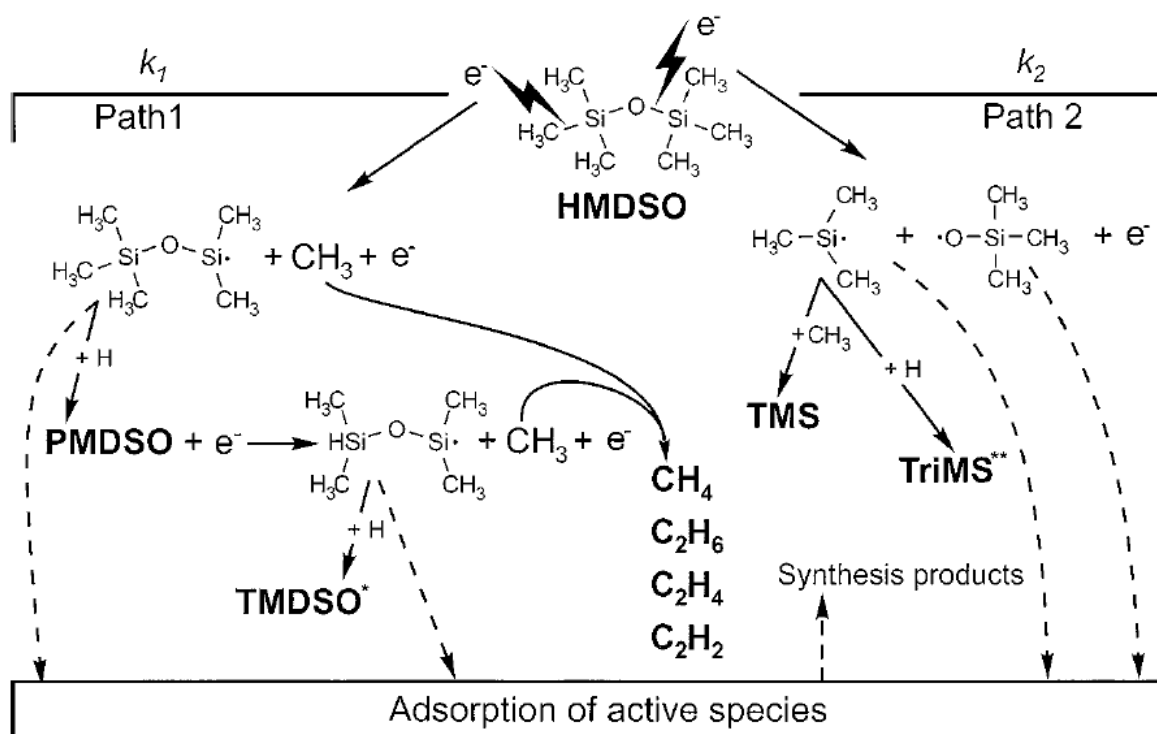


Figure I-29: Mécanismes réactionnels proposés par Sonnenfeld et al.[14]

Concernant les DBD homogènes, Massines *et al.* [35, 43, 87] ont investigué les dépôts de couches minces obtenus dans une DTPA d'azote à partir de mélanges N₂O/SiH₄ et N₂O/HMDSO. Ces travaux ont permis de mettre en évidence le rôle primordial du métastable d'azote N₂(A³Σ⁺_u) dans la dissociation de N₂O et dans la fragmentation de HMDSO. Plus précisément, leurs résultats soulignent que la dissociation des précurseurs en radicaux siliciés constitue l'étape limitante du procédé [88]. De plus, la diffusion étant faible à la PA et les précurseurs du dépôt étant des radicaux neutres, ils ont également mis en évidence que c'étaient les zones situées à proximité de la surface et jusqu'à 150 μm de celle-ci qui contribuaient efficacement au mécanisme de dépôt. Ainsi, pour un gap de l'ordre du mm, une quantité importante de réactifs est directement perdue par convection. La faible diffusion à la PA a aussi pour conséquence que la désorption des produits volatiles créés en surface est relativement limitée, ce qui peut induire la formation de fragments de faible poids moléculaire en plus grande concentration dans le dépôt qu'à BP.

Foest *et al.* [46] ont également étudié les dépôts organosiliciés à partir de HMDSO, dans une décharge lumineuse d'hélium. A la différence de ce qui est observé dans l'azote, ils prennent en compte deux types d'espèces qui peuvent jouer le rôle de précurseur de dépôt : les radicaux et les ions. Plus récemment, Vinogradov *et al.* [89, 90] ont investigué les mélanges Ar/HMDSO et Ar/O₂/HMDSO par analyse FTIR de la phase gaz, dans le cas d'une DBD. Ils ont ainsi détecté dans la phase gaz des espèces radicalaires (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₂, Si(CH₃)₃ et CH₃, comme à la BP.

Par ailleurs des analyses comparatives de plasmas BP et PA, par chromatographie en phase gazeuse, ont été réalisées par Fornelli *et al.* [91], en sortie d'un plasma Ar/O₂/HMDSO. Leurs travaux ont révélé des phénomènes d'oligomérisation en phase gazeuse, aboutissant à la formation de composés linéaire et cyclique identiques en BP et PA, de type -CH-(CH₂SiO)_{n=1-4}-SiCH₃ et (CH₂SiO)_{n=3-4} (Figure I-30).

	Compound		LP	AP
	Hexamethyldisiloxane	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	✓	✓
1	Trimethylsilane	Me_3SiH	✓	✓
2	Tetramethylsilane	Me_4Si	✓	
3	Ethyltrimethylsilane	EtMe_3Si	✓	✓
4	Trimethylsilanol	Me_3SiOH	✓	✓
5	Tetramethyldisiloxane	$\text{Me}_2\text{HSiOSiHMe}_2$		✓
6	Pentamethyldisiloxane	$\text{Me}_3\text{SiOSiHMe}_2$	✓	✓
7	Ethoxytrimethylsilane	EtOMe_3Si	✓	
8	Trimethylsilylformiate	HCOOSiMe_3	✓	
9	Ethylpentamethyldisiloxane	$\text{EtMe}_2\text{SiOSiMe}_3$	✓	✓
10	Hydroxypentamethyldisiloxane	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OH}$	✓	✓
11	1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane	$\text{H}-(\text{Me}_2\text{SiO})_2-\text{SiHMe}_2$		✓
12	Hexamethylcyclotrisiloxane	$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$	✓	✓
13	1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxane	$\text{Me}_3\text{SiOSi(HMe)OSiMe}_3$		✓
14	1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxane	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_2-\text{HSiMe}_2$		✓
15	Octamethyltrisiloxane	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_2-\text{SiMe}_3$	✓	✓
16	1-ethyl-1,1,3,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane	$\text{Et}-(\text{Me}_2\text{SiO})_2-\text{SiMe}_3$	✓	✓
17	3-ethyl-1,1,1,3,3,5,5-heptamethyltrisiloxane	$\text{Me}_3\text{SiOSi(EtMe)OSiMe}_3$	✓	✓
18	Octamethylcyclotetrasiloxane	$(\text{Me}_2\text{SiO})_4$	✓	✓
19	Nonamethyltetrasiloxanes	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_3-\text{SiHMe}_2$		✓
20	Decamethyltetrasiloxane	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_3-\text{SiMe}_3$	✓	✓
21	2,2,4,4,5,5,7,7-octamethyl-3,6-dioxa-2,4,5,7-tetrasilaoctane	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2-\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_3$	✓	✓
22	Dodecamethylpentasiloxane	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_4-\text{SiMe}_3$	✓	✓

Figure I-30 : espèces identifiées par Fornelli *et al.* [92] dans les plasmas de HMDSO/ O_2 /Ar générés à la PA (AP) et à la BP (LP) (avec Me = Méthyle (CH_3))

Les mécanismes de dépôt effectués à la PA, reste ainsi encore peu explorés. Cependant, les études précitées montrent une très grande similitude entre les espèces réactives créées dans la phase gaz des plasmas BP et PA. Par conséquent, il est intéressant de rappeler les principaux mécanismes réactionnels cités dans la littérature dédiée aux procédés BP.

En plasma micro-ondes à très basse pression (mTorr), Raynaud *et al.* [93] ont travaillé sur le mécanisme de dissociation de HMDSO, ainsi que sur la corrélation entre les espèces résultantes et la nature du dépôt obtenu (Figure I-31). En étudiant les produits de dissociation de HMDSO dans la phase gaz par FTIR, ils ont constaté que pour des puissances faibles, le processus de dissociation de HMDSO est dominé par des étapes de dissociation primaire donnant naissance à des espèces stables comme TriMS et PMDSO dans la phase gazeuse. Ils suggèrent également que le principal précurseur de dépôts semble être de la forme $(\text{CH}_3)_x\text{SiO}$. A fort puissance, les sous-produits de HMDSO formés dans la phase gazeuse sont dissociés par impact électronique produisant de nouveaux radicaux qui contribuent au dépôt. Cela conduit à l'augmentation du taux de greffage de chaînes Si-O dans les films.

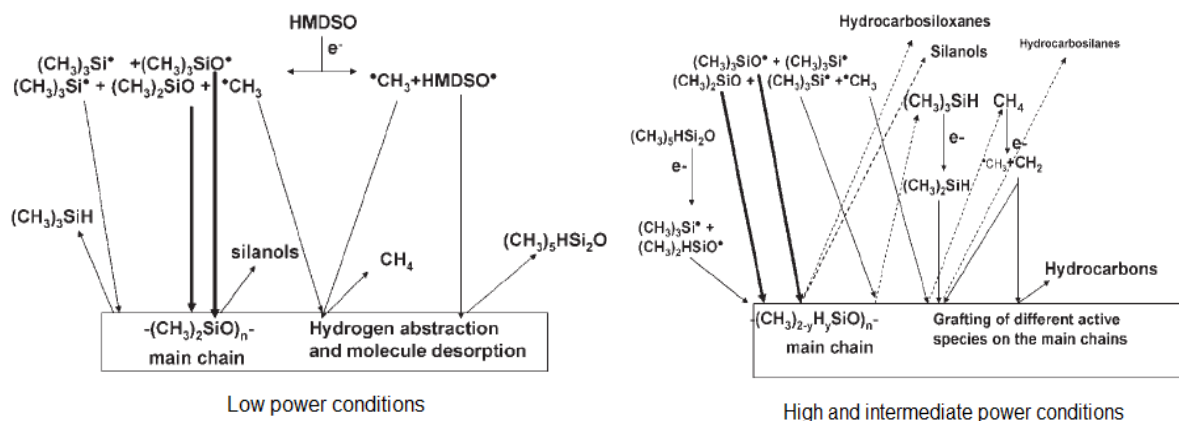


Figure I-31 : Mécanismes réactionnels proposés par Raynaud et al. [93]

De la même manière, dans un plasma radiofréquence BP en HMDSO pur, Magni *et al.* [94] observent l'abstraction d'un groupement CH_3 comme étant la voie la plus probable de dissociation de HMDSO, le précurseur de dépôt étant ainsi le radical $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$. Il est montré simultanément que les liaisons Si-O et Si-C pourraient être brisées par impact électronique.

De plus, dans les plasmas RF de HMDSO/ O_2 , une plus forte fragmentation de la molécule de HMDSO a été mise en évidence quand le rapport O_2/HMDSO augmente. Au-delà de cette contribution de l'oxygène à la dissociation de HMDSO, l'oxygène peut jouer un rôle important en surface en augmentant le nombre de sites actifs pour l'adsorption des radicaux.

En conclusion, il semble que, indépendamment de la pression et de la source de dissociation, la dissociation des groupements méthyles constitue l'étape initiale la plus probable de dissociation de HMDSO et que l'ajout d'une espèce oxydante dans le plasma (O_2 , N_2O) catalyse efficacement la dissociation de la molécule mère HMDSO.

Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisations

Chapitre II : Dispositif expérimental et méthodes de caractérisations

Dans un premier volet de ce chapitre, nous présenterons le réacteur plasma utilisé pour ces travaux, puis dans un second volet, nous exposerons les diverses techniques d'analyse et de caractérisation auxquelles nous avons fait appel pour l'étude des couches minces élaborées.

I. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé ainsi que les modifications réalisées au cours de ma thèse ont pu être mise en place grâce à l'expertise de A.Boulanger¹, ingénieur d'étude au LAPLACE.

Le contrôle de l'atmosphère plasmagène en réacteur ouvert, pour le traitement en ligne de films, demande une conception très particulière de la cellule de décharge, principalement en ce qui concerne les injections de gaz. Industriellement, un procédé de traitement de surface tel que le procédé Aldyne, utilise des montages complexes (murs de gaz...) pour assurer le confinement du gaz au niveau de la décharge. En laboratoire, un montage aussi complexe serait trop coûteux et peu utile. Pour assurer le contrôle de la pureté des gaz, nous avons donc choisi de travailler dans un réacteur fermé dans lequel est effectué un vide primaire avant son remplissage à la pression atmosphérique, avec le gaz plasmagène.

Le réacteur plasma est composé de trois blocs élémentaires : l'enceinte contenant la cellule de décharge, le système d'excitation électrique, et le système de pompage et d'alimentation en gaz.

I-1. Enceinte et cellule de décharge

L'enceinte du réacteur est un cylindre en acier inoxydable, disposé horizontalement. La cellule de décharge, représentée sur la Figure II-1, est solidaire d'un porte-substrat, lui-même fixé sur une des flasques de l'enceinte via un système type tiroir. L'ouverture du réacteur s'effectue au niveau de cette flasque, ce qui permet de dégager le porte-substrat de l'intérieur de l'enceinte et donc de faciliter les opérations de manutentions de la cellule de décharge ou de pose de l'échantillon.

Afin d'assurer le contrôle de l'atmosphère du réacteur, ce dernier est fermé, ce qui permet un dégazage de la cellule de décharge avant introduction des gaz plasmagènes. Le dégazage est effectué au moyen d'une pompe primaire (type 2021, série *Pascal*, "Alcatel"). L'ensemble permet, après introduction d'un échantillon, d'atteindre rapidement un vide inférieur à 10^{-3} mbar. Deux jauges de pression permettent de couvrir le domaine des pressions comprises entre 10^{-5} et 1000 mbar : une jauge à membrane MKS Baratron 122B fonctionnant entre 1 et 1200 mbar, et une jauge BALZERS Dual jauge PKR 250 pour les pressions allant de 10^{-9} à 10 mbar. Cette jauge est en fait équipée de deux capteurs, l'un fonctionnant sur le principe de la jauge à cathode froide pour les pressions allant de 10^{-9} à 10^{-2} mbar et l'autre, d'un capteur Pirani, fonctionnant entre 10^{-3} et 10 mbar.

1- Alain Boulanger ; e-mail : alain.boulanger@laplace.univ-tlse.fr

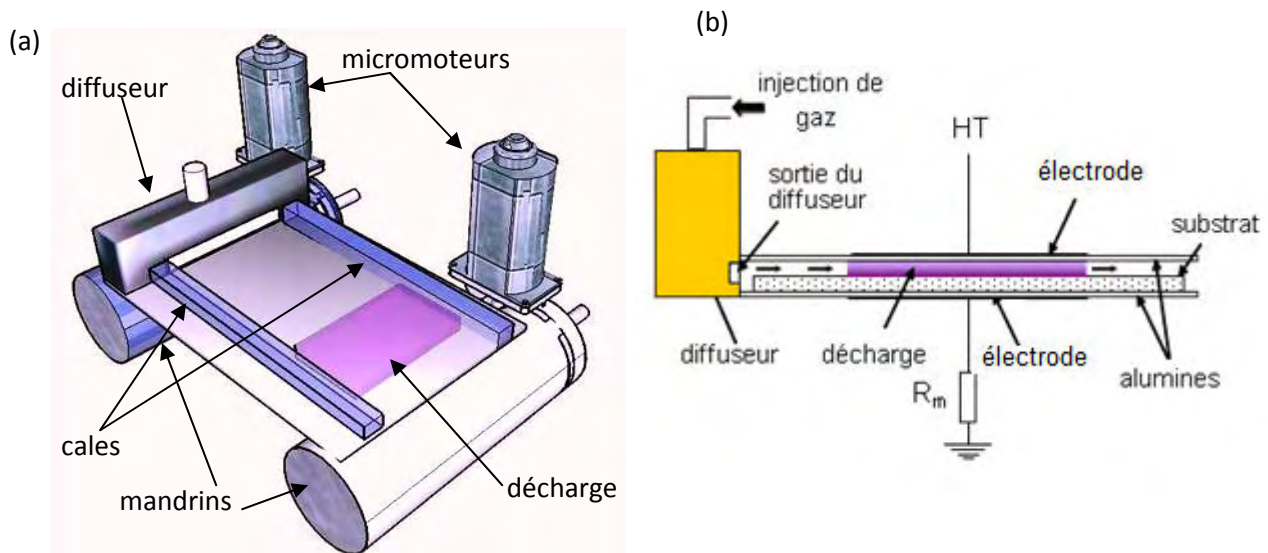


Figure II-1 : Schéma de la cellule de décharge (a) représentation 3D (b) représentation 2D

La cellule de décharge est composée de deux diélectriques solides en alumine, plans et rectangulaires, entre lesquels s'établit la décharge. Le choix de l'alumine a été motivé par sa bonne tenue diélectrique et la facilité avec laquelle les électrodes peuvent être réalisées. Les deux aluminés plans sont de type AD-96 (Al_2O_3 à 96%), de $0,635 \mu\text{m}$ d'épaisseur pour une largeur de 70 mm et une longueur de 115 mm. Sur chaque diélectrique une électrode est réalisée par un dépôt de peinture sérigraphique, à base d'un mélange palladium/argent. Une fois la peinture déposée, l'ensemble alumine - peinture est recuit à 825°C pendant 18 min afin d'assurer une bonne adhésion entre les deux éléments. La surface des électrodes est comprise entre 12 et 30 cm^2 , et typiquement égale à $15,4 \text{ cm}^2$.

Les connexions électriques sont réalisées par soudure à froid à l'aide d'une résine époxy conductrice (EPO-TEK 415G). L'électrode supérieure est portée à la haute tension (cf. Figure II-1) alors que l'électrode inférieure est reliée à la masse via une résistance de mesure. L'échantillon à traiter est placé sur cette électrode inférieure.

Le gap gazeux, ou la distance entre le substrat inférieur et le diélectrique supérieur, est fixé à l'aide de cales en quartz (dans cette étude, il est de 1 mm en DTPA et de 3 mm en DLPA). Ces cales ont aussi pour fonction de guider le flux de gaz à travers la zone de décharge.

Un système de bobinage permet de faire défiler un substrat souple dans la zone de décharge. La vitesse de déplacement du film peut atteindre $5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Le film à traiter doit être préalablement enroulé sur le mandrin dérouleur du montage.

I-1-1. Système d'excitation

Le circuit électrique utilisé pour alimenter la décharge est présenté sur la Figure II-2. Le signal sinusoïdal d'entrée est fourni par un générateur de fonctions METRIX GX239. La fréquence de ce signal est variable et la tension maximale délivrée est inférieure à $3,5 V_{\text{eff}}$. Le signal est ensuite amplifié au moyen d'un amplificateur audiophonique CREST 8001. L'amplificateur est couplé à une boîte de résistances non-inductives, présentant une résistance totale équivalente R de 4Ω . En sortie de cette résistance, le signal possède une tension maximale inférieure à $60 V_{\text{eff}}$, et une puissance

pouvant atteindre 2800 W. Il est alors appliqué au primaire d'un transformateur fabriqué par la société MONToux. Dans le cas d'une DTPA le transformateur utilisé augmente la tension délivrée par l'amplificateur dans une gamme de fréquence comprise entre 100 Hz et 15 kHz, et le rapport de transformation permet d'atteindre des tensions de 9 kV_{eff} sur toute la plage de fréquence. Dans le cas de la DLPA, le transformateur utilisé fonctionne dans une gamme de fréquence comprise entre 10 kHz et 50 kHz, et le rapport de transformation permet d'atteindre des tensions de 3kV_{eff} au secondaire du transformateur.

Le signal est ensuite appliqué sur les électrodes de la cellule de décharge. Une résistance de mesure r_m (50 Ω) n'induisant qu'une très faible chute de tension (<1 V) est insérée en série entre l'électrode inférieure et la masse afin de mesurer le courant de décharge.

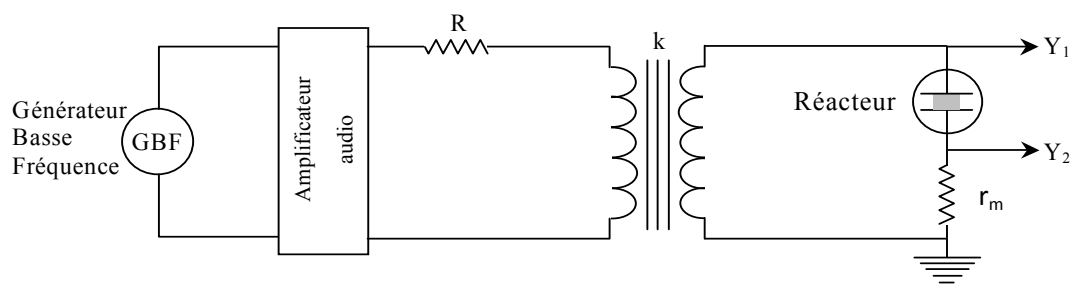


Figure II-2 : Circuit électrique d'alimentation de la décharge

I-1-2. Alimentation en gaz

a) Description

Le système de régulation des gaz est représenté sur la Figure II-3. Les gaz utilisés dans le cadre de cette thèse proviennent tous de la société Air Liquide [95]. Il s'agit d'azote Alphagaz N₂ (1) (H₂O<3ppm, O₂<2ppm, C_nH_m<0.5ppm), de protoxyde d'azote (H₂O<20ppm, CO<4ppm, C_nH_m<6ppm), d'hélium Alphagaz He (1) (H₂O<3ppm, O₂<2ppm, C_nH_m<0.5ppm) et de dioxygène O₂ (1) (H₂O<3ppm, C_nH_m<0.5ppm).

Le précurseur du dépôt est un organosilicié, l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO : SiO₂C₃H₉), dont la molécule est représentée sur la Figure II-4. Il est liquide à température ambiante et à la pression atmosphérique. Il possède de nombreuses propriétés intéressantes dont sa faible toxicité et son coût moindre que celui du silane (SiH₄) ou du tetraethoxysilane (TEOS). Sa masse molaire est de 162.38 g/mol, sa densité de 0.764, sa pureté de 99 % et sa température d'ébullition à une atmosphère est de 99°C. Le HMDSO que nous utilisons est fourni par Sigma-Aldrich.

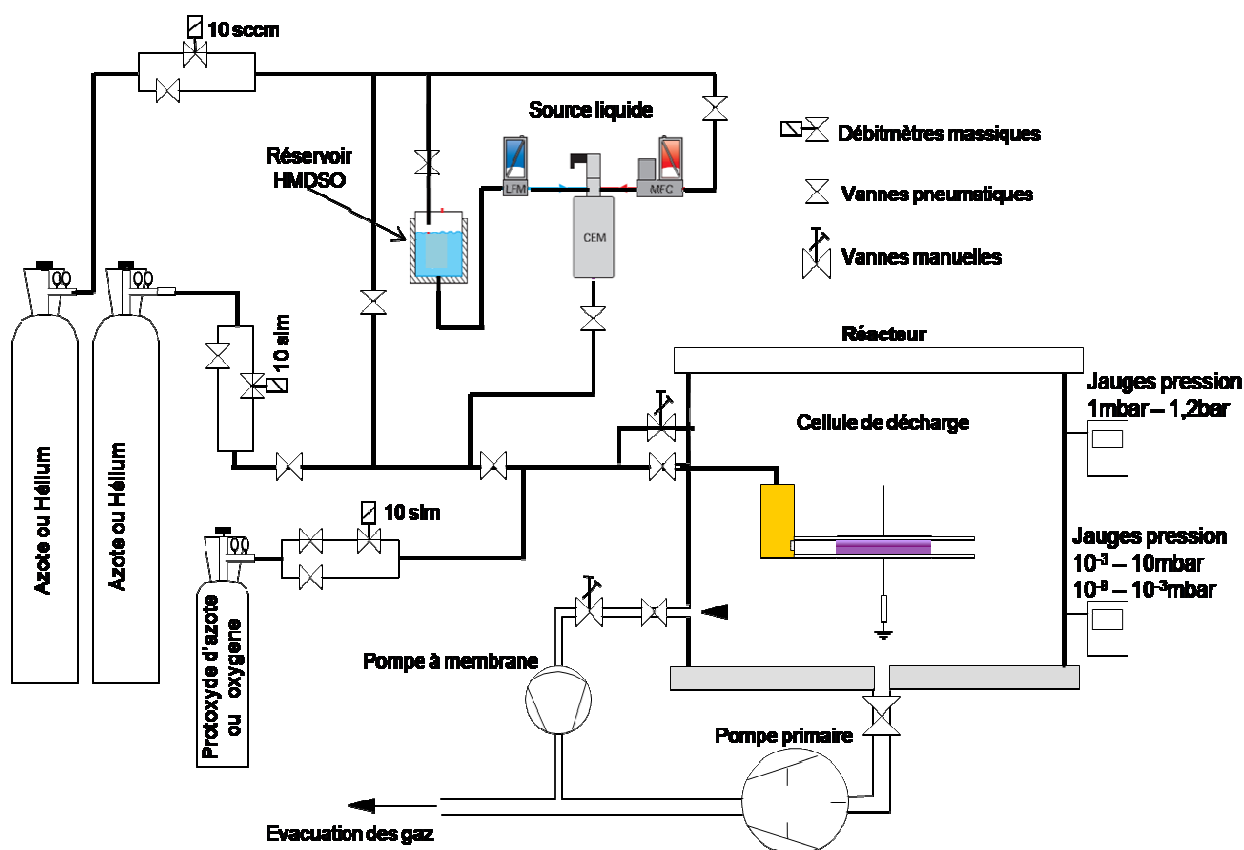


Figure II-3 : Schéma général du système de régulation des gaz

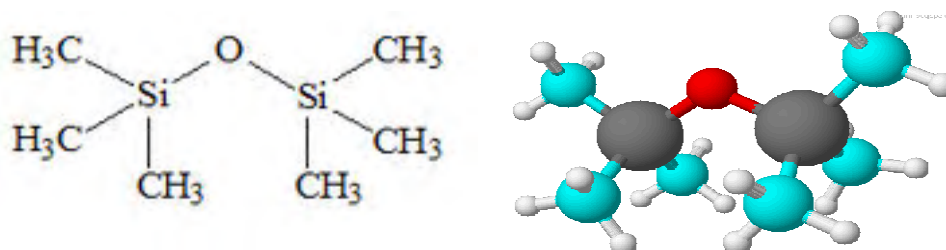


Figure II-4 : Molécule d'HMDSO

Le dispositif d'injection d'HMDSO dans le mélange plasmagène nécessite un dispositif particulier. Parce qu'il présente de nombreux avantages, notre choix s'est porté sur un système d'alimentation basé sur le principe de l'injection liquide, fourni par Bronkhorst, plutôt que sur le système classique de bulleur. En effet, dans le cas des systèmes d'injection liquide, l'injection de vapeur est réalisée par un contrôle du flux de précurseurs liquides, contrairement aux bulleurs où cette injection est réalisée par contrôle du flux de vapeur. Dans le dernier cas, la vapeur est souvent mélangée à un gaz porteur. Le flux de gaz injecté dépend alors de la pression et de la température au sein du bulleur et de la pression de vapeur saturante du précurseur. De nombreuses incertitudes entrent ainsi en jeu. Dans le cas des injecteurs liquides, la quantité de précurseur injecté est régulée à l'état liquide, puis il est vaporisé dans un dispositif de mélange et de vaporisation (CEM : Controlled Evaporating Mixing system). Un débitmètre massique thermique permet la mesure et le contrôle du flux liquide. Le liquide, après sortie du débitmètre massique, est mélangé à un gaz porteur avant l'entrée dans la chambre d'évaporation CEM. Le mélange peut ainsi être chauffé et vaporisé jusqu'à des

températures de 200 °C. Le volume de la chambre a été minimisé de façon à ce que la réponse du système ne dépende principalement que des débitmètres liquide et gaz. Ce système permet de minimiser grandement les incertitudes de mesure.

Les gaz porteurs choisis sont l'azote dans le cas de la DTPA et l'hélium dans le cas de la DLPA. Le système fonctionne avec des débits maximaux de HMDSO, azote et hélium respectivement égaux à 0.545 g.h⁻¹, 1 L.min⁻¹ et 1.4 L.min⁻¹. La valeur minimale injectable avec précision correspond à 5% de la pleine échelle. Ainsi, le système nous permet de travailler, dans le cas de l'azote, en théorie avec des concentrations relatives de HMDSO en sortie de CEM allant de 62 à 1250 ppm (pour un débit d'azote égal à 1 L.min⁻¹). La pression de travail dans le système est d'environ 2 bars (relatif). La température utilisée dans l'évaporateur est communément de 40 °C.

En sortie de CEM, le mélange gazeux HMDSO/gaz_vecteur (N₂ ou He) est ensuite dilué avec un autre flux du même gaz vecteur (compris entre 1 et 5 L.min⁻¹), ce qui permet de diminuer le taux de HMDSO minimal. Le gaz oxydant (oxygène ou protoxyde d'azote) est injecté via un régulateur de débit massique classique (O₂ et N₂O étant gazeux à température et pression ambiante).

Les différents flux de gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques AERA, commandés par une alimentation AERA.

Afin de contrôler l'atmosphère dans laquelle s'établit la décharge, il est nécessaire de renouveler le gaz. En effet, le plasma peut entraîner l'éjection en phase gazeuse d'atomes du matériau avec lequel il est en contact. Un plasma chargé de ces impuretés n'induirait pas le même traitement de surface car les transferts d'énergie seraient alors différents. De même, il est possible que ces impuretés modifient le régime de décharge. Enfin, dans le cas de la réalisation de dépôt, il est indispensable d'alimenter en permanence le plasma avec les précurseurs de dépôt. Le renouvellement constant du gaz dans la zone de décharge est assuré par une injection de gaz longitudinal, permettant d'obtenir des flux de gaz laminaires avec des vitesses moyennes de particules pouvant aller jusqu'à 300 cm.s⁻¹. Une pompe à membrane (KNF 16 L.min⁻¹) permet de conserver la pression constante à la PA. Une micro-vanne placée en amont de la pompe permet de réguler la pression dans le réacteur.

I-2. Données concernant le flux gazeux

Les débits sont exprimés en sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) ou en slm (Standard liter per Minute). Afin de rendre les résultats exposés dans ce manuscrit transposables à d'autres réacteurs, nous avons souvent converti les débits de gaz en vitesses, exprimées en cm.s⁻¹, où la vitesse, v , est donnée par l'expression suivante :

$$v = \frac{Q}{d.L}$$

Équation II-1

Avec Q : débit total du gaz (m³.s⁻¹), d : distance inter-électrodes (m), L : largeur de la zone sur laquelle le gaz est guidé (m).

La proportion de gaz réactif (HMDSO, N₂O et O₂) par rapport au gaz porteur (azote ou hélium) étant très faible dans le mélange, elle est exprimée en partie par million (ppm). Les flux de gaz réactifs ne

modifient que très peu la vitesse globale, ils seront donc toujours négligés. Le Tableau I-1 résume les domaines de variations des paramètres affectant le flux gazeux.

Tableau II-1 : Gamme de variation des paramètres des gaz affectant le flux (dans l'ordre de gauche à droite : débit d'azote, concentration en HMDSO, concentration en N₂O, débit total, distance inter-électrode et vitesse du gaz)

	Q (slpm)	[HMDSO] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	Q _{global} (slpm)	d (mm)	L (mm)	v (cm.s ⁻¹)
DTPA	0.6 - 6	0 - 30	0 - 600	0.6 - 6	1	32	0.3 - 3
DLPA	0.6 - 6	0 - 30	0 - 600	0.6 - 6	1-3	32	0.3 - 3

Le nombre adimensionnel de Reynolds, R_e , donné par l'équation suivante, permet de déterminer le régime d'écoulement s'établissant dans le réacteur.

$$R_e = \frac{v.d. \rho}{\mu}$$

Équation II-2

Avec v : vitesse du gaz (ms⁻¹), d : distance inter électrodes (m), ρ : densité (kg/m³), μ : viscosité (Pa.s)

En calculant le nombre de Reynolds dans le cas de l'azote et de l'hélium à partir des caractéristiques données dans le Tableau II-1, on obtient des valeurs largement inférieures à la limite du régime laminaire/turbulent ($R_e=2000$). Nous pouvons donc en conclure que le flux de gaz traversant la décharge est toujours laminaire.

Tableau II-2 : Caractéristique du flux gazeux

	v (m.s ⁻¹)	d (mm)	ρ [96] (kg.m ⁻³)	μ [96] (Pa.s)	R_e
azote	0.3 - 3	1	1.16 à 27°C	17.8.10 ⁻⁶ à 27°C	19.5 -195
hélium	0.3 - 3	3	0.08 à 25°C	8.8.10 ⁻⁶ à 25°C	8.2 - 82

I-3. Caractérisation de la décharge

Afin d'étudier les propriétés des décharges homogènes à la pression atmosphérique, nous avons utilisé des mesures électriques et la spectroscopie d'émission optique. Ces deux techniques présentent l'avantage de renseigner sur la décharge sans la perturber.

I-3-1. Caractérisation électrique

La caractérisation électrique est un élément fondamental dans le contrôle du procédé. Elle permet à la fois de contrôler la puissance injectée et de définir le régime de décharge obtenu. Un moyen simple et rapide de caractériser le régime de décharge dans des conditions données est d'analyser le courant de décharge I_d et la tension appliquée sur le gaz V_g . Cependant, dans le cas d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD), ces grandeurs ne sont pas directement mesurables : elles doivent être calculées à partir des mesures du courant I_m circulant dans la cellule de décharge et de la tension V_a appliquée sur la cellule de décharge.

Le circuit électrique équivalent à la cellule de décharge est présenté sur la Figure II-5. C_{ds} représente la capacité des diélectriques constitués par les alumines et par le substrat en silicium. La tension fournie par le générateur, V_a , peut être séparée en deux composantes :

$$V_a = V_{ds} + V_g$$

Équation II-3

avec : V_{ds} : tension appliquée sur les diélectriques ; V_g : tension appliquée sur le gaz

Le courant circulant dans le circuit est calculé en mesurant la tension aux bornes d'une résistance de mesure r_m de 50 Ω , placée en série avec l'électrode reliée à la masse, au moyen d'un oscilloscope numérique, relié via une liaison IEEE à un micro-ordinateur afin d'effectuer une acquisition en temps réel et de pouvoir enregistrer et traiter les données. La tension V_a appliquée entre les électrodes est mesurée via une sonde haute tension Tektronix P6015A. Cette sonde possède une bande passante de 75 MHz et un rapport de transformation de 1000.

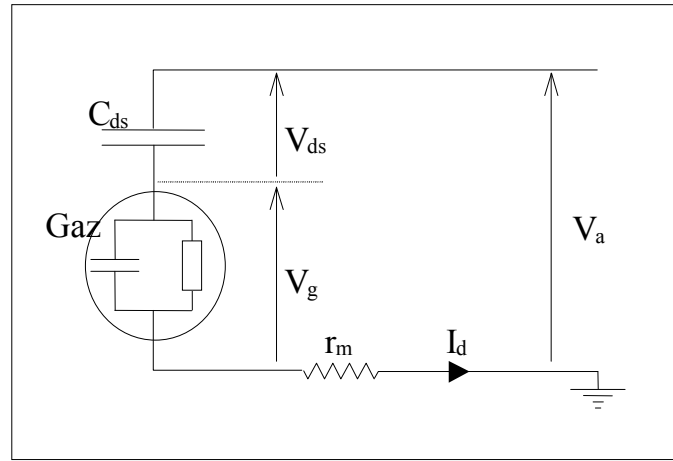


Figure II-5 : Schéma électrique équivalent du circuit électrique utilisé (C_{ds} : capacité des diélectriques, V_a : tension appliquée, V_g : tension gaz, V_{ds} : tension sur les diélectriques, r_m : résistance de mesure)

La puissance dissipée dans la décharge peut-être modifiée en faisant varier la fréquence ou la tension appliquée. La densité surfacique de puissance instantanée, P_i , dissipée dans la décharge est calculée à partir de la tension appliquée sur le gaz, V_g , et du courant de décharge, I_d suivant :

$$P_i(t) = \frac{1}{S} I_d(t) \cdot V_g(t)$$

Équation II-4

avec P_i : puissance instantanée par unité de surface ($W.cm^{-2}$), V_g : tension gaz (V), I_d : courant de décharge (A), S : surface des électrodes (m^2), d

Dans la suite, nous exprimerons la puissance moyenne par unité de surface ($W.cm^{-2}$) au moyen de l'équation suivante :

$$P_{\text{moy}} = \frac{1}{T} \int_0^T P_i(t) \cdot dt$$

Équation II-5

La tension gaz, V_g , est déduite de la tension appliquée, V_a , et de la capacité équivalente des diélectriques solides, C_{ds} , en supposant que la section du canal de décharge est égale à la surface des électrodes, condition remplie dans le cas d'une décharge homogène (Townsend ou Luminescente).

$$V_g(t) = V_a(t) - V_{ds}(t) \quad \text{Équation II-6}$$

avec V_a : tension appliquée sur les électrodes (V), V_{ds} : tension appliquée sur l'ensemble diélectriques solides et substrat de silicium (V)

V_{ds} peut être calculée à l'aide de la relation :

$$V_{ds}(t) = \frac{1}{C_{ds}} \int_{t_0}^{t_0+t} I_d(t) \cdot dt + V_{ds}(t_0) \quad \text{Équation II-7}$$

avec C_{ds} : Capacité équivalente de l'ensemble alumines + substrat de silicium (F)

$$C_{ds} = \frac{C_{al} \cdot C_s}{C_{al} + C_s} \quad \text{Équation II-8}$$

avec C_{al} : Capacité équivalente du substrat de l'alumine (F) et C_s : Capacité équivalente du substrat de silicium (F)

Dans le cas d'une surface des électrodes de 12 cm^2 , l'épaisseur d'un diélectrique étant de 0.635 mm et celle du substrat de 0.550 mm, nous obtenons :

$$C_{ds} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{rds} \cdot S}{2 \cdot l_{ds}} = 67,82 \text{ pF} \quad \text{Équation II-9}$$

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{rs} \cdot S}{l_s} = 186,11 \text{ pF} \quad \text{Équation II-10}$$

avec ϵ_0 : Permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ϵ_{rds} : Permittivité relative de l'alumine (9,5), ϵ_{rs} : Permittivité relative du silicium (11,29)

I-3-2. Caractérisation optique par Spectroscopie d'Emission Optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique constitue un moyen de diagnostic *in situ* des plasmas, permettant par l'observation de transitions optiques atomiques ou moléculaire, de déterminer un certain nombre de grandeurs caractéristiques de la décharge, comme :

- la nature et la densité de certaines espèces (atomes, molécules, radicaux ou métastables), neutres ou ionisés, dans leur état excité.
- la température de ces espèces et/ou leurs énergies (température vibrationnelle, rotationnelle...).

Dans notre dispositif, l'émission lumineuse du plasma est captée au niveau d'une fenêtre optique en quartz située sur le coté de la cellule de décharge, puis transmise au moyen d'une fibre optique

jusqu'à la fente d'entrée d'un monochromateur de type SP2500A de chez Princeton Instruments [97] dans lequel la lumière est dispersée par un réseau de diffraction et détectée par un capteur CCD (PIXIS 1024BR). Le monochromateur possède une longueur focale de 500 mm et trois réseaux de diffraction (300, 800 et 1200 trait.mm⁻¹). L'ensemble a une résolution de 0.09 nm.

II. Outils de caractérisation des couches minces

La caractérisation des couches minces doit répondre à une démarche rigoureuse qui prend en compte la compatibilité entre l'outil de diagnostic et le substrat analysé, l'intérêt de la technique, le caractère destructif ou non, ainsi que le coût.

La première étape de caractérisation de nos échantillons est l'observation à des échelles variables ; de l'échelle macroscopique (œil nu) jusqu'à l'échelle microscopique par microscope électronique à balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM). Cette étape, bien que qualitative, présente l'intérêt d'être extrêmement riche en information pour une complexité de mise en place réduite. Elle permet de mettre en évidence le degré d'homogénéité, la complexité et la structure des couches.

L'étape suivante consiste en une analyse physico-chimique. La panoplie des outils de diagnostics physico-chimiques des couches minces est considérable. Cette étude ayant pour vocation de renseigner sur la composition en volume et à la surface, ainsi que sur les interfaces des dépôts, les appareillages retenus sont la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS) et la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS). A ces analyses, sont associés une étude des propriétés optiques (épaisseur du dépôt, indice de réfraction *etc.*) par ellipsométrie spectroscopique, les mesures d'épaisseurs étant validées à l'aide de mesures par profilométrie mécanique.

L'étape finale concerne les caractéristiques intrinsèques de la couche, *i.e* les propriétés mécaniques et barrières de nos couches. L'étude mécanique a été réalisée à l'aide d'un AFM muni d'un module de nanoindentation. Quant à l'analyse de la perméation à l'oxygène, elle a été effectuée à l'aide d'un perméamètre de type Mocon.

II-1. Analyses morphologiques des films

II-1-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB), Jeol 6700 F à effet de champs, disponible au service commun de l'Université Paul Sabatier Toulouse III a été utilisé pour déterminer la structure des dépôts. Pour ces observations, les échantillons ont été observés en coupe. Dans ce but, les échantillons déposés sur substrat de silicium ont été clivés manuellement, perpendiculairement au film déposé et les échantillons déposés sur polymère ont été clivés sous azote liquide afin d'obtenir des tranches nettes. Afin de rendre les échantillons conducteurs, une couche nanométrique de platine (~4nm) est déposée par pulvérisation cathodique.

II-1-2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM utilisé au cours de ma thèse est un Dimension 3100 de chez Digital Instrument [98] opérant à l'air. Il a été utilisé en mode tapping afin de visualiser la topographie tridimensionnelle de la surface

d'un échantillon ainsi que pour la détermination de la rugosité de surface, puis en mode spectroscopie atomique pour la mesure de dureté mécanique par nanoindentation.

L'AFM est basée sur la mesure des forces interatomiques entre un fin stylet et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité, il est encore appelé « cantilever ». Les forces d'interaction modifient la déflexion ou la torsion statique ou oscillante du stylet. La mesure des déformations du « cantilever » s'effectue grâce à la déviation d'un faisceau lumineux (émis par une diode laser) réfléchi par l'extrémité du stylet.

II-2. Analyses physicochimiques

II-2-1. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la Spectroscopie IR est rappelé en annexe (Annexe A : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)).

a) Analyses en mode transmission

L'analyse IR des échantillons déposés sur wafers de silicium a été effectuée par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Biorad FTS 80A) fonctionnant en mode transmission. Le spectromètre est équipé d'un détecteur DTGS, la bande spectrale de mesure s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Ce spectromètre a une résolution optimale de 0.1 cm^{-1} , mais la plupart des études infrarouges menées ont été réalisées avec une résolution de 4 cm^{-1} , bien suffisante dans le cas des solides, et ce qui permet de minimiser les bruits de fond.

b) Analyses en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)

L'analyse IR des échantillons déposés sur polymères a été effectuées par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier fonctionnant en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR). Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR on travaille donc au delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde évanescence, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, sur des profondeurs de pénétration de l'ordre de 1 à 2 μm .

II-2-2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur la photoémission d'électrons suite à une irradiation par des photons X. L'énergie cinétique E_c des photoélectrons est égale à la différence entre l'énergie $h\nu$ du photon incident et l'énergie de liaison E_B de l'électron arraché à son noyau :

$$E_c = h\nu - E_B$$

Équation II-11

Compte tenu de l'énergie des photons X incidents, ce sont des électrons de cœur qui sont arrachés. Leur énergie de liaisons est spécifique à chaque atome ce qui permet leur identification.

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X est une technique d'analyse chimique semi-quantitative des surfaces qui permet d'obtenir le pourcentage atomique des différents éléments présents à la surface de l'échantillon analysé, ainsi que des informations sur l'environnement atomique de chacun de ces éléments.

Pour accéder au volume du dépôt, l'XPS est couplée à un canon à ions capable de décaper la surface de l'échantillon, cette technique permet alors d'établir des profils de concentration atomique en profondeur dans un échantillon. Cette méthode, nécessite par contre une bonne connaissance des vitesses de pulvérisation si l'on souhaite tracer l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur.

Ces analyses ont pour la plupart été effectuées au sein de la société Biophy Research à l'aide d'un NOVA – KRATOS (Source : Al K_{α} monochromatisée - 150 Watt pour spectres généraux – 250 Watt pour spectres hautes résolutions - Aire analysée : $0.7 \times 0.3 \text{ mm}^2$ - Angles de détection : normal ($\theta = 0^\circ$) profondeur analysée : inférieure à 10 nm en détection normale – Source Abrasion : Ions primaires Ar^+ 500 eV ($60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)).

II-2-3. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'Ions Secondaire à Temps de Vol est une méthode d'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité de traces. Ces analyses ont été réalisées également au sein de la société Biophy Research. Les principales caractéristiques de l'appareil sont les suivantes : SSIMS sur TOF V₋ Analyse : Ions primaire Bi^+ , 25 keV, $I=1,2 \text{ pA}$; angle d'incidence = 45° ; Aire analysée = $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ – Abrasion : Ions primaire O_2^+ , 2 keV, $I=1,2 \text{ pA}$ – Cycle : analyse de 3.2 secondes et érosion de 1.7 secondes. Une alternance entre les séquences d'acquisition et d'abrasion a ainsi permis l'obtention d'un profil de composition à très hautes résolutions en profondeur.

II-3. Analyses ellipsométriques & profilométriques

a) L'ellipsométrie spectroscopique

Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique ainsi que la description des deux modèles de régression utilisés pendant ma thèse sont détaillés en annexe (Annexe B : Spectroscopie Ellipsométrique).

L'ellipsomètre utilisé est un ellipsomètre spectroscopique à angle d'incidence variable (angle de Brewster caractéristique du matériau constituant le substrat, de l'ordre de 75° pour le silicium et de 70° pour le verre) de chez SOPRA [99] modèle GES 5. Il assure l'obtention des mesures de ψ et Δ sur un domaine spectral variant de 200 à 900 nm.

Cependant les spectres ψ et Δ des échantillons ne permettent pas de remonter directement aux grandeurs optiques de l'échantillon. Pour les obtenir, il faut procéder à une modélisation des spectres qui passe par l'ajustement des paramètres structuraux (épaisseurs et composition des matériaux). Pour ce faire deux modèles ont été retenus :

- un modèle physique : l'approximation des milieux effectifs (EMA pour Effective Medium Approximation) de Bruggeman [60].

- une loi de dispersion, permettant la description de l'évolution de la fonction diélectrique en fonction de la fréquence : le modèle de Forouhi-Bloomer [100].

b) Profilométrie mécanique

Les mesures d'épaisseurs des films sont réalisées par Microscopie Mécanique à Balayage (MMB). Cette technique permet l'obtention de la rugosité de surface ou de l'épaisseur d'une couche. Elle utilise un stylet constitué d'un diamant conique possédant un rayon de courbure compris entre 2 et 5 μm . La mesure du déplacement vertical est assurée par un capteur inductif. Lors d'une translation horizontale, l'appareil permet l'enregistrement des variations d'épaisseur de la surface en contact avec la pointe.

L'appareil utilisé au cours de cette thèse est un TENCOR P2 de chez SPEC [101], possédant une résolution verticale de 25 Å. Afin d'utiliser cet outil pour mesurer l'épaisseur du dépôt uniquement, il est nécessaire au préalable de créer une marche entre la surface de la couche et celle du substrat vierge. Cette marche, dans le cas de film organique déposé sur wafer, est effectuée en rayant la surface du film à l'aide d'une pointe; dans le cas d'un dépôt sur verre, un film kapton est préalablement collé sur le substrat vierge, puis retiré après le dépôt.

II-4. Etude des propriétés mécaniques et barrières

a) Propriétés mécaniques

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées à l'aide de l'AFM Dimension 3100 de chez Digital Instrument, muni d'un module de nanoindentation.

La méthode que nous utilisons pour déterminer la dureté et le module d'Young à partir des données expérimentales est celle d'Oliver & Pharr [102].

La dureté H est définie comme le rapport de la charge maximale appliquée P_{max} à l'aire de la surface de contact projetée A_c à une distance h_c de la pointe de l'indenteur.

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{h_c}$$

Équation II-12

Le module d'Young E_R (appelé également module d'élasticité) peut être déterminé à partir de la courbe de décharge d'un test de nanoindentation.

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}$$

Équation II-13

b) Mesure de perméation O_2

L'appareillage à Biophy Research est un Mocon OxTran 2.61. Il permet d'obtenir la vitesse de passage de l'oxygène à travers un film polymère. L'échantillon est placé entre deux cavités dans une cellule de test à pression atmosphérique. La cavité inférieure est lentement purgée par un flux de gaz porteur N_2 avec un débit d'environ 0.5 l/heure et la cavité supérieure contient le gaz d'essais O_2 alimenté avec un débit d'environ 0.5 l/heure. L'oxygène passe à travers le film et est transporté par le

gaz porteur N₂ en direction du détecteur où un courant de très faible intensité est généré. Ce courant est proportionnel à la quantité d'oxygène qui le traverse, par unité de temps et de surface.

Plusieurs unités sont utilisées dans la définition des propriétés barrières, dont les plus couramment usitées sont:

- la perméabilité P s'exprime en mol.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ et correspond à :

$$P = \frac{Qté_{perméant} \cdot Epaisseur_{Film}}{Aire_{Film} \cdot Temps \cdot \Delta p_{aval}^{amont}^{perméant}} \quad \text{Équation II-14}$$

- le taux de Perméation, il s'exprime souvent en cm³.m⁻².24h⁻¹: C'est la perméabilité sans tenir compte de la différence de pression.

$$\text{Taux de Perméation} = \frac{\text{Quantité}_{Perméant} \times \text{Epaisseur}_{film}}{\text{Aire} \times \text{Temps}} \quad \text{Équation II-15}$$

- la Perméance, il s'exprime en cm³.m⁻².24h⁻¹.bar⁻¹. Quand l'épaisseur du film est inconnue, on préférera utiliser la perméance plutôt que la perméabilité.

$$\text{Perméance} = \frac{Qté_{Perméant}}{\text{Aire} \times \text{Temps} \times \Delta P_{Perméant}^{Amont/aval}} \quad \text{Équation II-16}$$

Le flux de gaz, quand il s'agit d'oxygène, est noté OTR (Oxygen Transmission Rate), WVTR pour l'eau. Il s'exprime souvent en cm³.m⁻².24h⁻¹ pour l'OTR, et en g.m⁻².24h⁻¹ pour le WVTR.

$$\text{OTR} = \frac{\text{Quantité}_{Perméant}}{\text{Aire} \times \text{Temps}} \quad \text{Équation II-17}$$

- enfin, on retrouve aussi souvent un facteur appelé BIF (Barrier Improvement Factor) qui correspond à l'amélioration de la perméabilité par rapport au substrat nu. C'est le rapport entre le flux stabilisé traversant le film revêtu de la couche barrière et le flux traversant le substrat nu.

$$\text{BIF} = \frac{\text{OTR}_{\text{substrat+couche}}}{\text{OTR}_{\text{substrat}}} \quad \text{Équation II-18}$$

Dans le cadre de cette thèse, les paramètres les plus utilisés sont l'OTR ainsi que le BIF.

Chapitre III : Dépôts de couches minces par DTPA en mélange N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O

Chapitre III : Dépôts de couches minces par DTPA en mélange N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O

Dans ce chapitre, sont reportées les analyses de la phase gaz par spectroscopie d'émission optique (SEO), ainsi que les principales propriétés physico-chimiques et structurales des dépôts de couches minces homogènes obtenues à partir du précurseur organosilicié hexaméthylidisiloxane (HMDSO) en utilisant le procédé de dépôt en atmosphère d'azote à pression atmosphérique. La décharge est donc la décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA) décrite au chapitre I.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'étude des espèces émissives de la phase plasma par SEO. Puis, nous analyserons la morphologie des dépôts obtenus à partir des mélanges plasmagènes N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O, par simple observation visuelle puis à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et d'un microscope à force atomique (AFM). Les profils de vitesse de dépôt en fonction du temps de résidence seront également décrits.

Ensuite, nous étudierons les caractéristiques chimiques de ces dépôts par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectrométrie des photoélectrons induits par rayons X (XPS). A ces travaux seront associés l'étude des propriétés optiques de nos films, par ellipsométrie spectroscopique, ainsi qu'une description des propriétés mécaniques déterminées par nanoindentation.

Pour finir, nous analyserons l'effet du recuit thermique sur la physico-chimie des couches minces par FTIR, et nous mettrons en évidence les modifications optiques apportées par ce recuit.

I. Conditions expérimentales d'obtention des dépôts par DTPA

Les conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude ont été définies à partir des travaux antérieurs [88, 103] effectués au laboratoire de manière à assurer l'obtention d'une décharge homogène.

Pour toutes ces expériences, les dimensions des électrodes, et donc la zone de décharge, sont de 5.5 cm perpendiculairement au flux de gaz, et de 2.8 cm dans le sens du flux (superficie $S = 15.4 \text{ cm}^2$) ; le gap gazeux est de 1 mm et le flux gazeux a été fixé à 3.5 L.min^{-1} . Cette configuration assure un temps de résidence maximal égal à 27 ms. Nous avons travaillé dans une gamme de puissances variant de 0.3 à 0.9 W/cm^2 , obtenue grâce à une amplitude de la tension appliquée variant entre 12 à 16 kV_{cc}, la fréquence restant constante et égale à 3 kHz.

Deux mélanges gazeux ont été utilisés : les mélanges N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O. Dans le mélange N₂/HMDSO, la concentration de HMDSO est fixée à 10 ppm, diluée dans l'azote, gaz vecteur. Dans le mélange N₂/HMDSO/N₂O, on rajoute 240 ppm de N₂O au mélange précédent, ce qui correspond à un

ratio $R = \frac{[\text{N}_2\text{O}]}{[\text{HMDSO}]} = 24$. Cette valeur du ratio a été choisie car elle correspond au ratio

stœchiométrique du SiO₂, qui est défini comme suit [91]:



Équation III-1

En effet, des études antérieures ont montré qu'un ratio R égal à 24 permet effectivement d'obtenir un dépôt inorganique [83].

II. Analyse de la phase gazeuse

II-1. Etude du mélange N_2 /HMDSO

Un spectre d'émission optique typique de la décharge réalisée en atmosphère N_2 /HMDSO est présenté sur la Figure III-1. Notons que cette analyse a été réalisée en fonction du temps de résidence du gaz dans la zone de décharge.

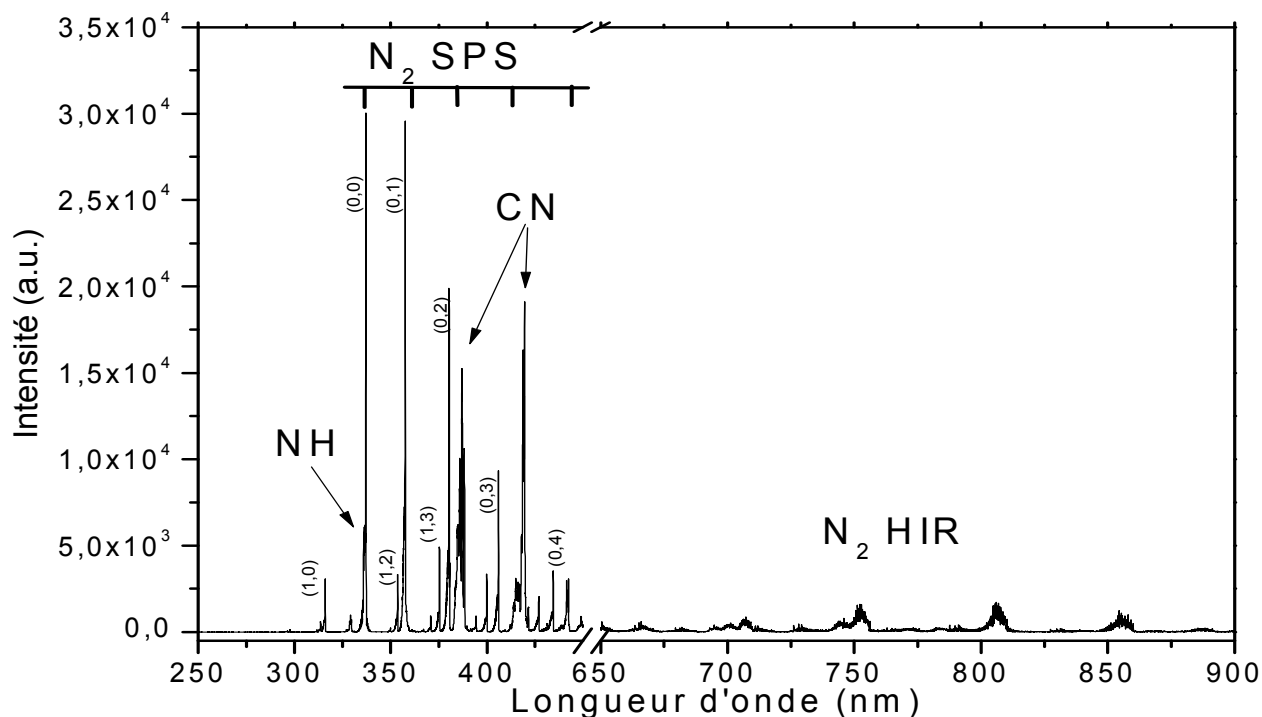


Figure III-1 : Spectre d'émission de la décharge N_2 /HMDSO

Il est dominé par les raies moléculaires du 2nd système positif (SPS) de N_2 . Des bandes associées au 1st système positif de N_2 et au système infrarouge d'Herman - HIR (Figure III-2), le système violet CN et le NH 3360 Å sont également visibles. On notera que la spectroscopie d'émission optique du mélange plasma de HMDSO dans l'azote, ne permet pas d'observer d'émissions liées à une espèce contenant l'atome de Si.

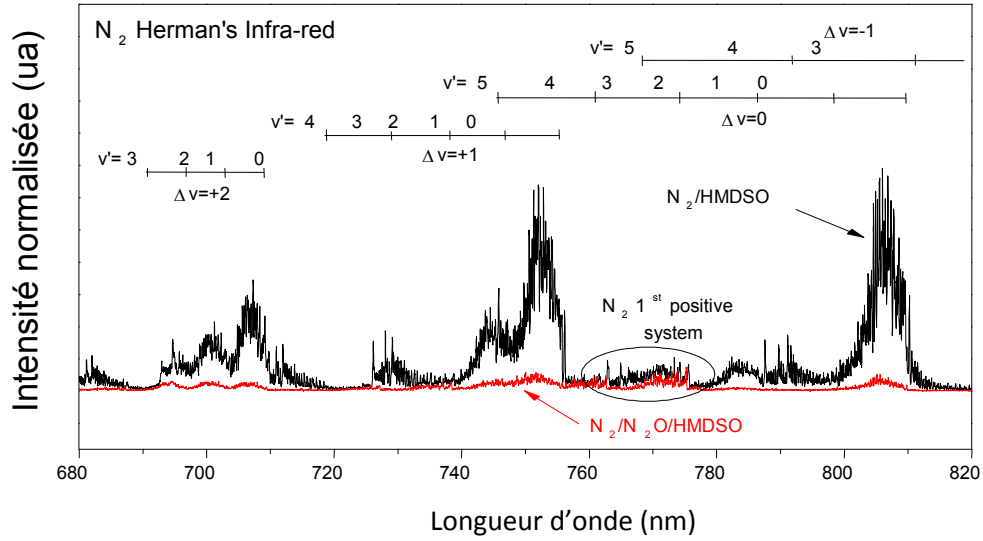
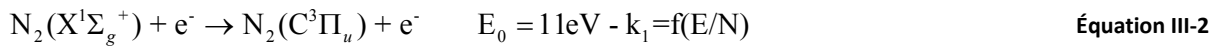
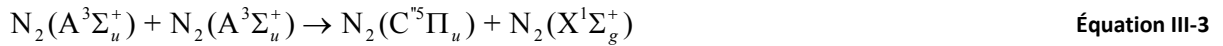


Figure III-2 : Spectres d'émissions caractéristiques du système HIR obtenues en mélange N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O normalisés par rapport à l'émission N₂ 2nd système positif

Le second système positif de l'azote est excité électroniquement [104] :



A contrario, le système infrarouge Herman ($\text{C}''^5\Pi_u \rightarrow \text{A}''^3\Sigma_g^+$), représenté en détail sur la Figure III-2, est généralement attribuée [105, 106] à la réaction de pooling entre deux molécules métastables N₂(A³Σ_u⁺), suivant la réaction suivante :



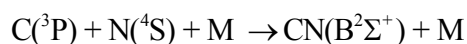
Les émissions liées au système HIR peuvent donc permettre un suivi indirect des métastables N₂(A³Σ_u⁺). Cependant, dans le cas présent, la faible intensité de ces émissions ne nous a pas permis de suivre avec suffisamment de précision leur évolution en fonction du temps de résidence du gaz dans la décharge.

Comme on peut le voir sur la Figure III-2, la structure vibrationnelle du premier système positif du N₂ (B³Π_g → A³Σ_u⁺) peut également être observée, mais avec des intensités beaucoup plus faibles que pour le second système positif de l'azote. Ceci peut de prime abord paraître surprenant compte tenu du fait que la désexcitation radiative des états N₂ (C³Π_u), à l'origine de l'observation du second système positif, crée l'état N₂ (B³Π_g) qui lui est l'état haut du premier système positif. Mais il faut tenir compte (1) de la courbe de réponse du système optique qui est différente dans la gamme du premier et du second système positif, et surtout (2) de la durée de vie radiative des deux états émissifs. Alors que cette dernière est de seulement 37 ns [107] pour l'état N₂ (C³Π_u), elle est d'environ 6.6 μs pour l'état N₂ (B³Π_g). En conséquence, la désexcitation collisionnelle (ou "quenching"), qui ne donne pas lieu à une émission lumineuse, est beaucoup plus importante pour l'état N₂ (B³Π_g) que pour l'état N₂ (C³Π_u).

Le système 3360 Å de NH est également repéré. Il correspond à la transition entre l'état électronique A³Π et l'état fondamental X³Σ. On notera que les bandes spectrales de NH sont confondues avec la

raie N₂ (2⁺) située à 337.13 nm, ce qui rend leur détection délicate. Leurs évolutions en fonction du temps de résidence ne montrent pas d'évolution notable de leurs intensités.

Les émissions du système violet de CN (B²Σ⁺→X²Σ⁺) visibles sur la Figure III-3, sont elles, par contre, extrêmement intenses. La structure vibrationnelle atypique du CN(B), caractérisée en particulier par une forte surexcitation des états vibrationnels d'ordre élevé, suggère que le mécanisme d'excitation n'est pas simplement électronique. Ceci a également été observé par Sarra-Bournet *et al.* [108] dans une DTPA en mélange N₂/C₂H₄. Si l'on se base sur les résultats de Dilecce *et al.* [109], dont les travaux ont été réalisés en atmosphère azote-benzène et N₂/CH₄ dans une DBD, l'observation d'une telle structure vibrationnelle s'explique par deux processus différents, dont le premier correspond vraisemblablement une à recombinaison :



Équation III-4

et le second probablement à la réaction :



Équation III-5

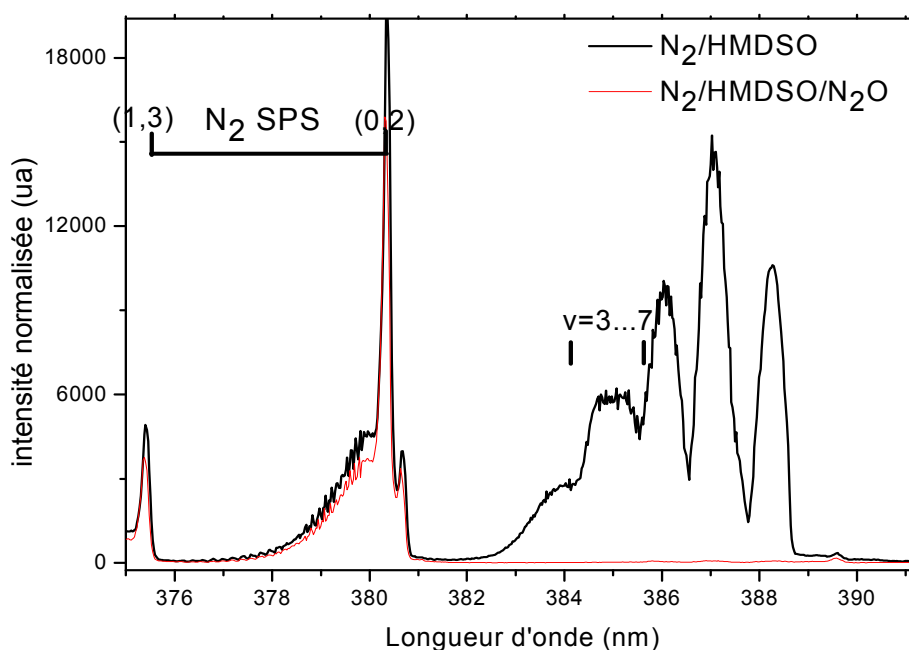


Figure III-3 : Spectres d'émission caractéristiques (normalisés par rapport à l'émission N₂ (337 nm)) des bandes CN (entre 383 et 389 nm) et N₂ SPS à partir des mélanges obtenues dans les mélanges N₂/HMDSO et N₂/HMDSO/N₂O

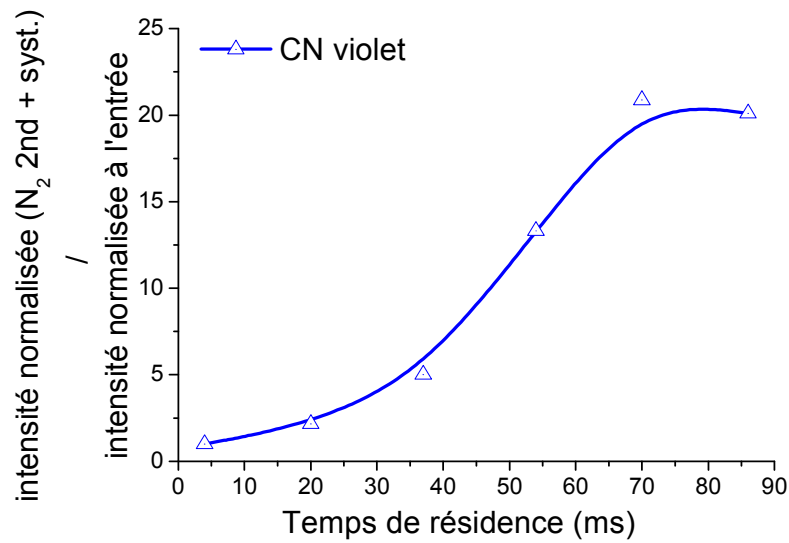


Figure III-4 : Evolution, en fonction du temps de résidence, des intensités normalisées (N₂ 337 nm) du système CN violet

La Figure III-4 présente l'évolution de l'intensité de bandes du système violet de CN, normalisées par rapport au second système positif de l'azote, en fonction du temps de résidence. On observe une augmentation de l'intensité des émissions de CN à mesure que l'on se rapproche de la sortie de la décharge.

Cette évolution montre qu'à mesure que le temps de résidence augmente, la dissociation de HMDSO s'amplifie, augmentant le taux de création de CN. Nous avons également cherché à relier l'effet de la puissance appliquée à la quantité de CN émise. Pour se faire, la Figure III-5 représente l'évolution de l'émission lumineuse en fonction de l'énergie que "voit" une molécule de gaz :

$$E = P \times \tau$$

Équation III-6

où P est la puissance dissipée dans la décharge et τ le temps de résidence moyen du gaz dans la décharge (égal à la position de mesure divisée par la vitesse moyenne du gaz).

Cette figure montre clairement que l'intensité du système CN violet augmente avec l'énergie dissipée dans la décharge, ce qui confirme que l'émission de CN reflète la décomposition de HMDSO. De manière analogue, Trunec *et al.* [48] ont mis en évidence une augmentation de l'émission du système violet de CN avec l'augmentation de précurseurs organosiliciés (HMDSO et HMDSN) injectés dans une DBD.

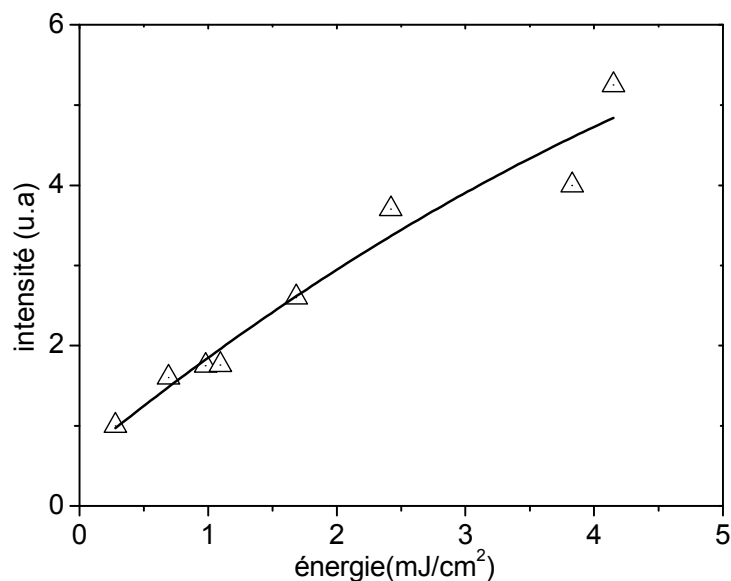


Figure III-5: Evolution, en fonction de l'énergie, des intensités normalisées (N_2 337 nm) du système CN violet

II-2. Etude du mélange N_2 /HMDSO/ N_2O

L'ajout de l'espèce oxydante N_2O dans le mélange plasmagène se traduit par l'apparition d'une nouvelle émission attribuée au système $NO\gamma$ et la quasi disparition des systèmes CN, NH, N_2 1^{er} système positif et N_2 HIR.

Le système $NO\gamma$ comprend 9 bandes principales dont les plus intenses sont visibles sur la Figure III-6.

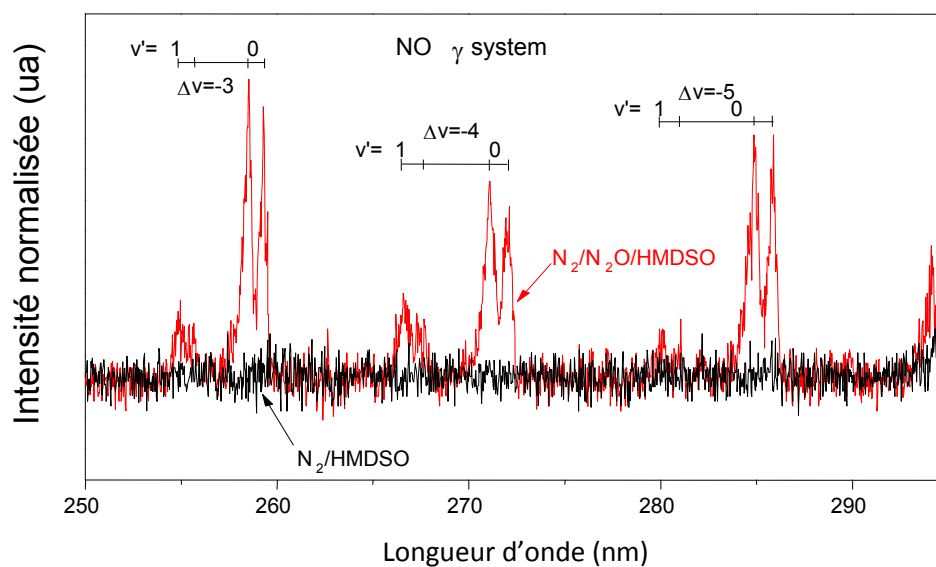
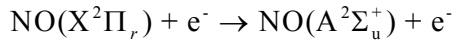


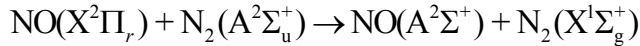
Figure III-6 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système $NO\gamma$ obtenues dans les mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O normalisés par rapport à l'émission N_2 (337 nm)

L'état NO responsable de l'émission du système $NO\gamma$ peut être soit excité électroniquement suivant l'équation suivante,



Équation III-7

soit suite à une collision entre l'état NO(X²Π_r) et le métastable N₂(A²Σ_u⁺) selon l'équation,



Équation III-8

La Figure III-7 représente l'évolution de l'intensité relative du système NOγ, normalisée par rapport au second système positif de l'azote, en fonction du temps de résidence dans la décharge.

L'analyse de cette figure montre que l'émission de NOγ croît avec l'augmentation du temps de résidence dans la décharge. La dissociation du précurseur N₂O en fonction du temps de résidence dans la décharge peut expliquer en grande partie cette évolution [110].

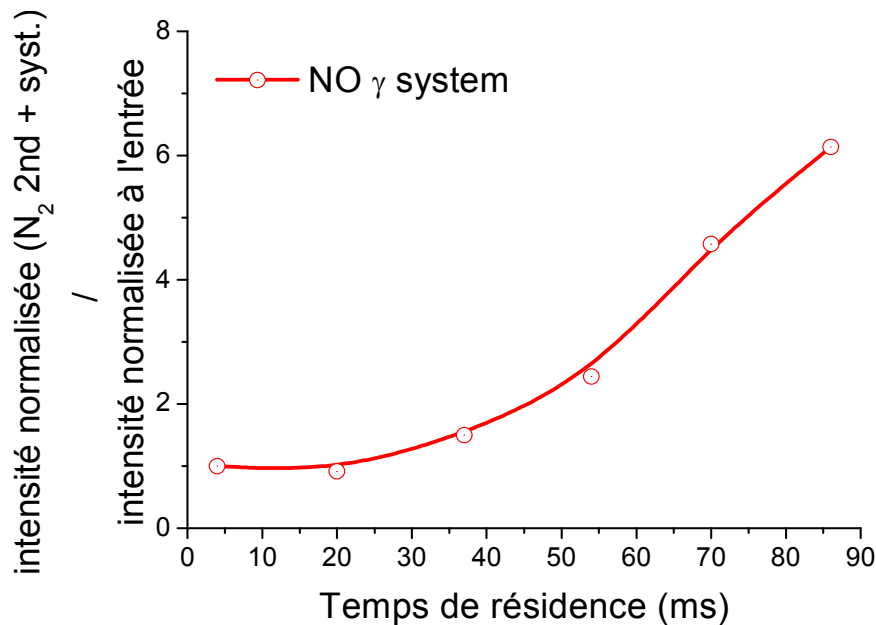


Figure III-7 : Evolution en fonction du temps de résidence des intensités normalisées par rapport au N₂ 2nd système positif (337 nm) et par rapport à l'entrée, des émissions du NOγ obtenues dans un mélange N₂/HMDSO/N₂O

Comme le montre la Figure III-2, lorsque l'on rajoute du N₂O, les émissions liées au système HIR sont beaucoup plus faibles que dans le mélange N₂/HMDSO ; l'explication réside dans le fait que les N₂ (A₃Σ_u⁺) sont principalement impliquées dans la dissociation du N₂O ainsi que dans l'excitation du NO qui conduit aux émissions de NOγ.

II-3. Conclusion

En conclusion, dans le mélange N₂/HMDSO, la détection des émissions N₂ HIR constitue une preuve de la présence des métastables N₂ (A₃Σ_u⁺). La détection des émissions liées aux CN sont quant à elles à corrélées à la dissociation de l'HMDSO.

Dans le mélange N₂/HMDSO/N₂O, la disparition des émissions HIR, est à rapprocher de l'apparition des émissions NOγ, les métastables N₂ (A₃Σ_u⁺) participant alors à la dissociation du N₂O ainsi qu'à l'excitation du radical NO.

Enfin, aucune espèce siliciée n'a été détectée.

III. Analyse de la phase solide

III-1. Observations structurales : imageries, rugosités de surface, profils de dépôts et densités

a) Aspect "visuel" des dépôts

La façon la plus simple pour évaluer les gradients d'épaisseurs d'une couche mince est d'observer visuellement la couleur du dépôt. En effet, en raison des phénomènes d'interférences (constructives et destructives) de la lumière, la couleur des couches minces est très sensible aux variations d'épaisseur du dépôt [111].

Une simple comparaison des échantillons à l'œil nu (Figure III-8), montre des différences notables entre les dépôts réalisés en mélange N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O dans les conditions expérimentales décrites en introduction de ce chapitre et rappelées dans la légende.

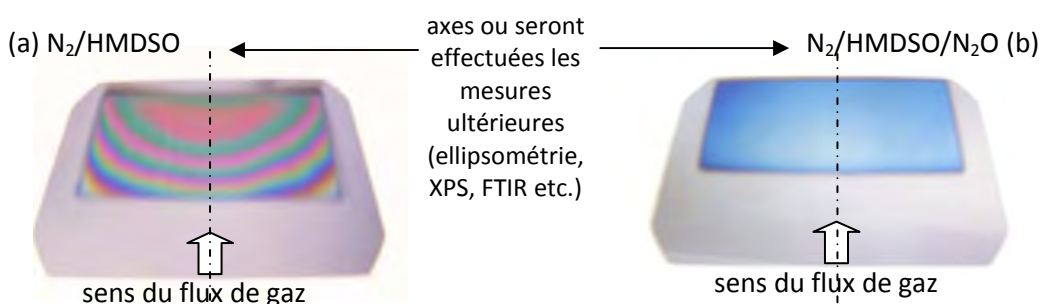


Figure III-8 : Photographies de dépôts obtenus sur wafer de silicium - mélange (a) N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O (droite)

En l'absence d'espèce oxydante, on observe un gradient de couleur important dans la direction du flux de gaz. En présence d'espèces oxydantes, le gradient de couleur est beaucoup moins prononcé, bien que présent. Les gradients prononcés suggèrent une variation d'épaisseur du dépôt en fonction de la position dans la décharge et, vraisemblablement, une cinétique chimique de dépôt variable en fonction du temps de résidence. Tout au long de ce chapitre, une attention particulière sera donc accordée aux évolutions en fonction du temps de résidence.

On constate également sur les photographies de la Figure III-8, une variation d'épaisseur dans la direction perpendiculaire au flux de gaz qui est principalement visible dans le cas des dépôts réalisés en N_2 /HMDSO. Cet effet est néanmoins également présent dans le cas des dépôts réalisés en N_2 /HMDSO/ N_2O mais moins visible à cause de l'épaisseur du dépôt beaucoup plus faible. Il est intéressant de noter que cette inhomogénéité n'a pas pu être mise en évidence sur un substrat polymère, ce qui constitue l'objectif final de ce travail. Cette inhomogénéité relative sur substrat silicium est à rapprocher d'une étude de la décharge par photographies rapides, réalisée par Naudé *et al.* [112] dans le cas d'une DBD en mélange Ar/NH_3 . Dans ce cas précis, alors que la décharge sur alumine est parfaitement homogène, l'introduction d'un substrat semi-conducteur conduit à une déstabilisation complète de la décharge, qui transite vers une décharge filamentaire. Ce phénomène peut s'expliquer par la relativement forte conductivité de surface du silicium qui empêche la surface de se charger localement lors de l'apparition d'un défaut : ainsi, si un filament apparaît dans la

décharge, la charge s'étend sur toute la surface du substrat et les variations locales du potentiel sont trop faibles pour arrêter le développement du filament et obliger la décharge à s'étaler.

Dans le cas d'une décharge d'azote, ces phénomènes sont cependant beaucoup moins marqués que dans le cas d'une décharge réalisée en mélange Ar/NH_3 (pas d'apparition de filaments de décharge), ce qui permet d'étudier les propriétés des couches déposées sur un substrat silicium. Dans la suite de l'étude, toutes les analyses ont ainsi été effectuées en fonction du temps de résidence du gaz en se plaçant sur l'axe central de la décharge (cf. Figure III-8).

b) Etude morphologique des dépôts par MEB et AFM

Une observation à l'échelle microscopique a été réalisée par MEB et par AFM sur wafer de silicium et sur un substrat polymère type polyéthylène téréphtalate PET (Mylar 50 μ m). A titre d'exemple, nous présentons les images MEB et AFM effectuées au centre de chaque dépôt, ce qui correspond à un temps de résidence $\tau_{rés}$ de 10ms.

Analyses par MEB des dépôts :

Les images MEB, effectuées sur substrat silicium, sont présentées sur la Figure III-9.

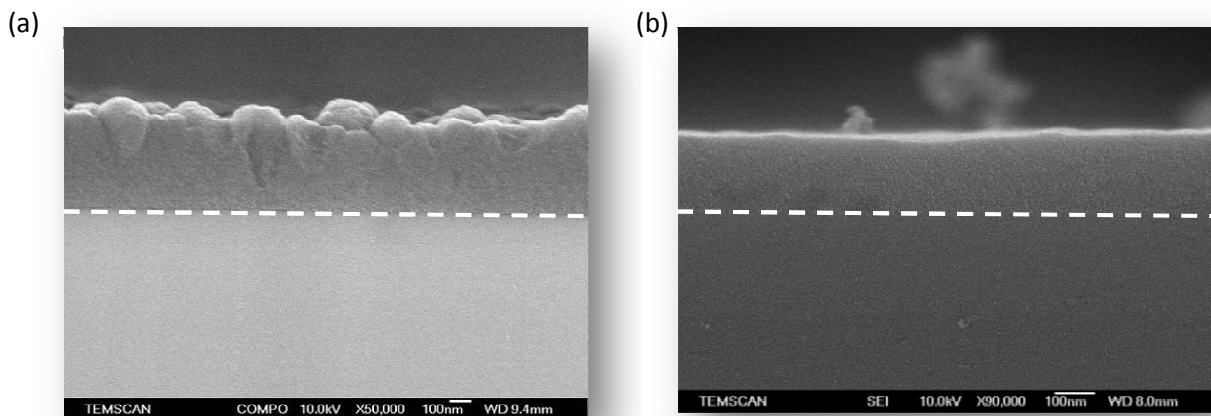


Figure III-9 : Photographies MEB de dépôts obtenus sur wafer de silicium - vue en tranche - mélange (a) N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O (droite) [113]

Le dépôt réalisé sans espèces oxydantes (Figure III-9 (a)) met en évidence une structure à forte rugosité de surface, susceptible de retranscrire un mode de croissance tridimensionnel par structure colonnaire. Des observations similaires ont été faites par de nombreux autres chercheurs [42, 85, 114-117]. A contrario, le film obtenu avec espèces oxydantes (Figure III-9 (b)) apparaît beaucoup plus dense, sans structuration apparente, traduisant une croissance homogène du dépôt. Cette observation est aussi en accord avec la littérature [48, 85, 116, 118, 119]. Ceci est à relier au rôle de l'oxygène atomique pendant la croissance d'une couche $a-SiO_x$: il vient graver les composés organiques de la couche en croissance, réduisant la vitesse de dépôt au profit de la formation d'une couche inorganique plus dense [113, 120].

Des morphologies similaires ont été obtenues sur PET (Figure III-10), suggérant des structures de dépôts identiques sur wafer de silicium et sur polymère PET.

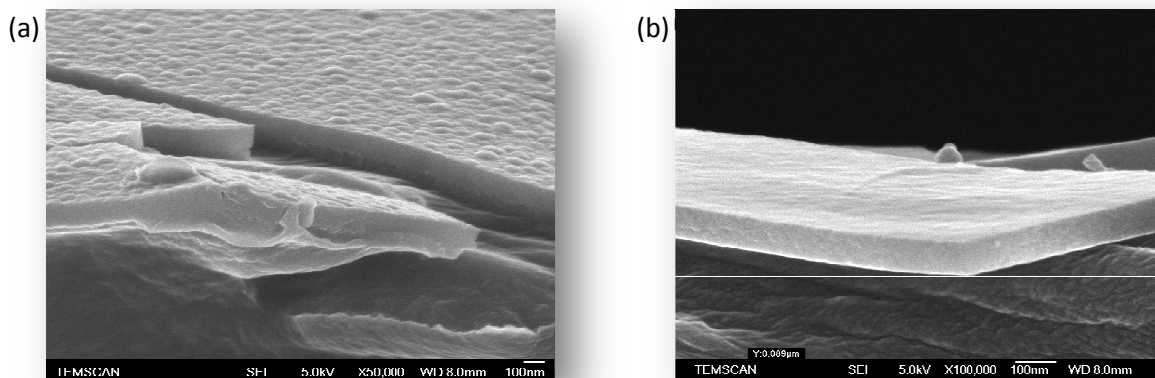


Figure III-10 : Images MEB de dépôts obtenus sur substrat PET, en mélange
(a) $N_2/HMDSO$ (b) et $N_2/HMDSO/N_2O$

Analyse de la rugosité des dépôts :

La rugosité de surface des films obtenus sur wafer de silicium et sur un polymère PET a été étudiée par AFM. Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau III-1 en fonction du temps de résidence.

Tableau III-1 : Rugosité moyenne en fonction du temps de résidence

Échantillons	$\tau_{rés} = 4 \text{ ms}$		$\tau_{rés} = 10 \text{ ms}$		$\tau_{rés} = 17 \text{ ms}$	
	Rugosité rms (nm)	Épaisseur (nm)	Rugosité rms (nm)	Épaisseur (nm)	Rugosité rms (nm)	Épaisseur (nm)
Silicium vierge	0.2	0	0.2	0	0.2	0
Silicium + couche $N_2/HMDSO$	32.1	299	32.0	436	32.3	537
Silicium + couche $N_2/HMDSO/N_2O$	0.8	198	0.8	180	0.7	166
PET vierge	5.9	0	5.9	0	5.9	0
PET + couche $N_2/HMDSO$	38.8	299	38.9	436	36.8	537
PET + couche $N_2/HMDSO/N_2O$	6.3	198	6.4	180	4.8	166

Les photographies AFM des surfaces de films obtenus en mélange $N_2/HMDSO$ et $N_2/HMDSO/N_2O$ pour un temps de résidence de 12 ms sont illustrées sur la Figure III-11 et sur la Figure III-12, respectivement pour un substrat silicium et un substrat PET.

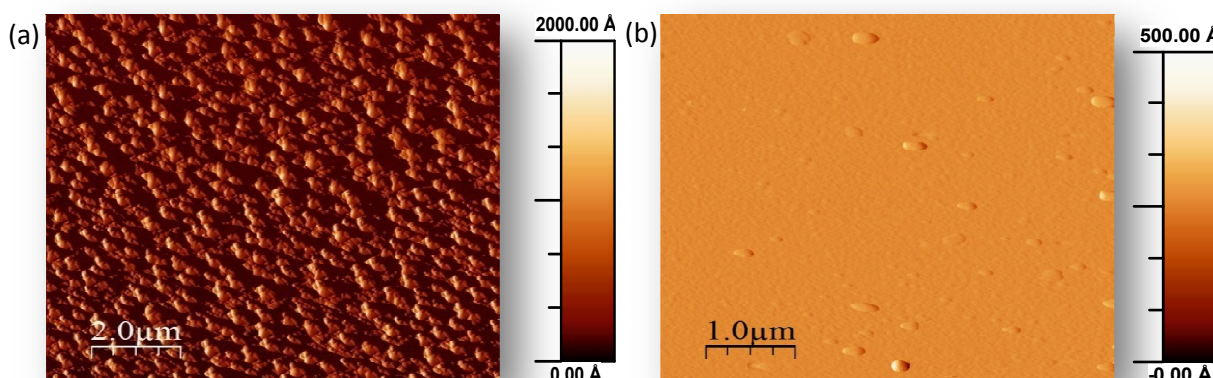


Figure III-11 : Photographie AFM - vue en surface - de dépôts obtenus sur wafer de silicium
(a) mélange N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O

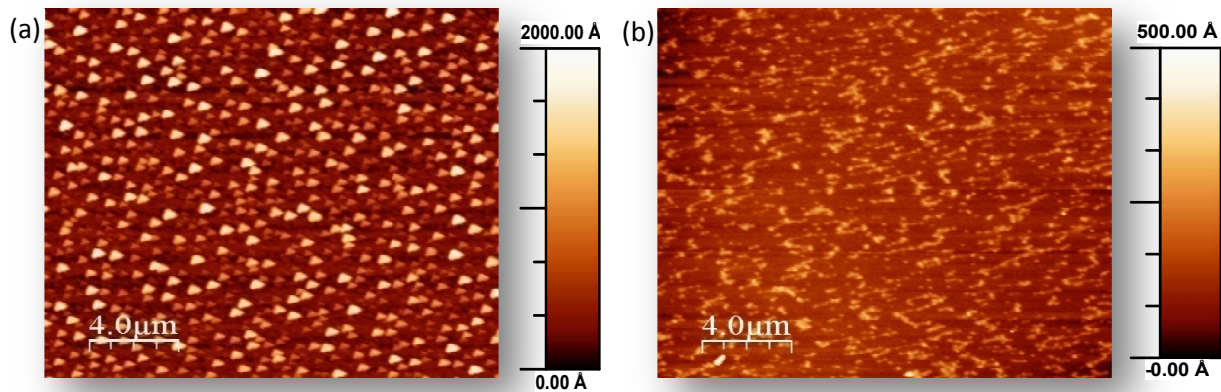


Figure III-12 : Photographie AFM - vue en surface - de dépôts obtenus sur PET
(a) mélange N_2 /HMDSO et (b) N_2 /HMDSO/ N_2O

Si on compare la morphologie des 2 films, ces mesures confirment que l'ajout de l'espèce oxydante N_2O modifie drastiquement la structure des dépôts. Aussi bien sur wafer de silicium que sur substrat PET, on ne constate pas de fortes modifications avec le temps de résidence et ce pour les deux mélanges plasmagènes. Les mesures AFM des couches obtenues sans espèces oxydantes révèlent une couche à forte rugosité moyenne, cohérente avec les observations MEB. De même, les morphologies de couches obtenues avec espèces oxydantes montrent une couche à très faible rugosité moyenne, inférieure au nm.

Cette étude permet également de mettre en évidence l'influence de la morphologie du substrat sur la rugosité de surface du dépôt (Tableau III-1). Ainsi, tandis que la topographie du film déposé en mélange N_2 /HMDSO sur silicium présente une rugosité moyenne de 32 nm quelle que soit le temps de résidence du gaz dans la décharge, la rugosité sur polymère augmente de 32 à 38 nm. De même, en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , la couche présente une rugosité moyenne très faible de l'ordre de 0.8 nm sur silicium, et atteint 6.4 nm sur polymère. Des observations similaires ont été réalisées par Grimoldi *et al.* [121] dans le cas de films HMDSO pur déposés à basse pression d'une part sur silicium et d'autre part sur un polymère de type polyéthylène (PE). Comme nous, ils ont ainsi constaté des rugosités moyennes comprises entre 20 et 40 nm sur wafer et des rugosités pouvant aller jusqu'à 50 nm sur PE.

Ces analyses MEB et AFM sont cohérentes avec une croissance par îlots dans le cas des dépôts réalisés en l'absence d'espèces oxydantes et une croissance couche par couche dans le cas des couches réalisées en présence d'espèces oxydantes. Les travaux de Dennler *et al.* [116] effectués à l'aide d'un plasma RF généré à BP pour le dépôt de SiO_2 , suggèrent que cette différence de croissance peut être due à l'activation des surfaces par l'oxygène atomique. Dans les mêmes conditions, en mélange HMDSO/ O_2 , Wavhal *et al.* [122] ont également mis en évidence le rôle important de l'oxygène pour l'adsorption des radicaux en augmentant le nombre de sites actifs en surface. Par analogie, Savin de Larclause *et al.* [113] attribuent le même rôle à l'oxygène présent dans N_2O dans le cas d'un plasma à la pression atmosphérique en mélange N_2 /HMDSO/ N_2O . Au premier égard, cette similarité entre BP et PA peut paraître surprenante. En effet à la BP, les libres

parcours moyens importants font que les particules (ions, électrons *etc.*) arrivent sur la surface de façon balistique (gravure physique) avec des énergies cinétiques conséquentes. A contrario, à la PA, le libre parcours moyen limité ($\sim \mu m$) font que les réactions en volume sont plus nombreuses qu'à BP et que les espèces possèdent des énergies cinétiques faibles quand ils frappent la surface [81] et donc que l'activation de surface ne se fait pas par l'énergie cinétique des espèces qui y entrent en contact. Cependant, les espèces peuvent quand même réagir chimiquement de façon efficace avec la surface [123]. Cette activation de surface assure ainsi une meilleure affinité, en termes de tension de surface, entre la couche déposée et la surface de dépôt, privilégiant ainsi une croissance couche par couche par rapport à une croissance tridimensionnelle.

Un autre phénomène ayant un impact sur les différences morphologiques observées entre les films obtenus à partir des mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O se traduit par les différences de vitesse de dépôt observées. En effet, pour un même temps de résidence, les films obtenus en N_2 /HMDSO sont beaucoup plus épais que ceux obtenus en N_2 /HMDSO/ N_2O (Tableau III-1). Or, des vitesses de dépôts élevées impliquent parfois que la couche formée n'a pas le temps de se réorganiser, ce qui se traduit par la formation de structure complexe. A contrario, des faibles vitesses de dépôts impliquent souvent que la croissance est due à de petits radicaux qui permettent d'obtenir un film lisse à faible rugosité.

La différence de vitesse de dépôt n'est pas due à un effet de dilution du précurseur, dans la mesure où la quantité d'HMDSO introduite reste constante, mais à la compétition entre la gravure et le dépôt, selon un mécanisme similaire à celui observé à basse pression. L'oxygène présent dans la phase gaz vient graver les composés organiques de la couche en croissance, réduisant ainsi la vitesse de dépôt au profit de la formation d'une couche inorganique plus dense. L'oxygène est aussi susceptible de procéder à l'ablation des éléments organiques des radicaux dans la phase gaz, conduisant à la formation de radicaux de plus petites tailles.

Cette différence de vitesse de dépôt dans les deux mélanges est plus spécifiquement étudiée dans la section suivante.

c) Etude des vitesses de dépôts

La Figure III-13 présente les profils de vitesse de dépôt sur wafers de silicium, obtenus par profilométrie, en fonction du temps de résidence (donc mesurés dans la direction du flux gazeux), pour les mélanges N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O .

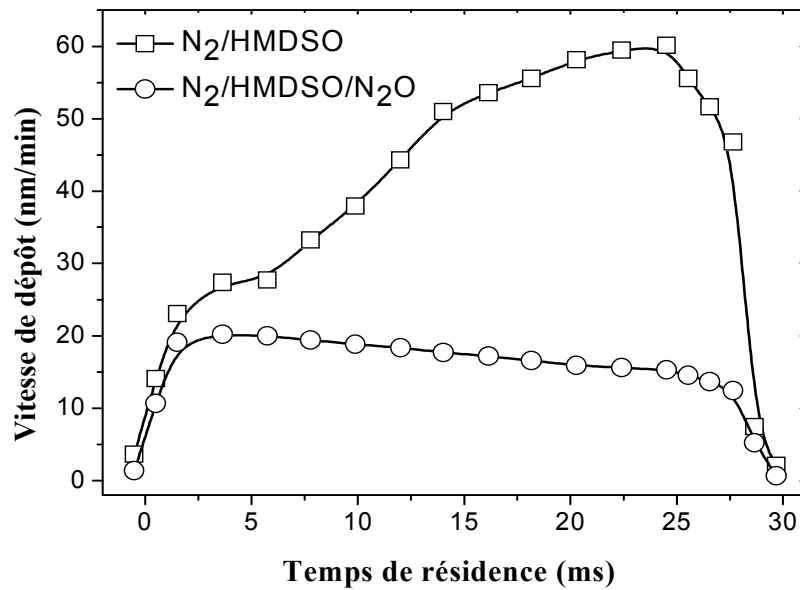


Figure III-13 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur wafer de silicium - mélange N_2 /HMDSO et N_2 /HMDSO/ N_2O

Dans le cas du mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , la vitesse de dépôt croît rapidement en entrée de la décharge, jusqu'à atteindre une valeur maximale de $19.8 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Elle diminue ensuite lentement avec l'augmentation du temps de résidence pour atteindre, en sortie de décharge, une valeur de l'ordre de $16 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. La vitesse moyenne est de $15.3 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce mélange a été largement étudié au sein de notre équipe par I. Enache durant sa thèse [88]. Il a entre autres montré qu'un modèle macroscopique de dynamique des fluides, simulé à l'aide du logiciel commercial FLUENT, permettait d'expliquer la forme du profil de vitesse de dépôt ainsi que toutes ses évolutions observées expérimentalement en fonction du débit de gaz, de la puissance et du taux de HMDSO. Pour ce faire, il a envisagé un mécanisme chimique prenant seulement en compte la dissociation de HMDSO par les métastables d'azote en des radicaux siliciés qui diffusent et collent par la suite à la surface. Ce mécanisme, bien que simplissime, s'est avéré suffisant pour reproduire les profils de vitesse de dépôt dans toutes les conditions expérimentales exploitées [124]. Ceci a permis de mettre en évidence que la dissociation du précurseur est l'étape la plus lente du procédé. Cette étude a de plus montré que la convection jouait un rôle dominant dans le transport des espèces et qu'à contrario, la diffusion vers la surface en était une étape limitante.

Dans le cas du mélange N_2 /HMDSO, le profil des vitesses de dépôt, présenté sur la Figure III-13, montre un gradient d'épaisseur important, avec une vitesse de dépôt en entrée de décharge de l'ordre de $25 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ et une valeur maximale de $60 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ atteinte pour un temps de résidence proche de 24 ms. La vitesse de dépôt moyenne est de $40 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Ce fort gradient d'épaisseur est en accord avec l'aspect visuel des dépôts mis en évidence précédemment.

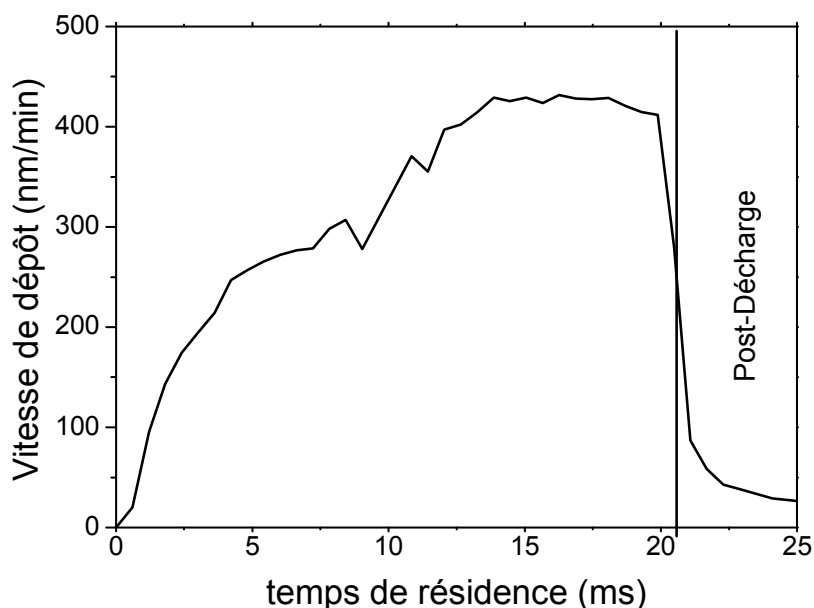


Figure III-14 : Vitesse de dépôts en fonction du temps de résidence ($C_2H_4/N_2 = 10$ ppm, $t = 15$ min, $P = 0.4$ W.cm⁻²) ($Q = 3$ L.min⁻¹) [125]

Des profils de vitesse de dépôt similaire ont été obtenus par Sarra-Bournet *et al.* [125] à partir d'un mélange de 10 ppm de C_2H_4 dans une décharge homogène de Townsend d'azote. La Figure III-14 présente un profil de vitesse de dépôts en fonction du temps de résidence, pour un flux de gaz de 3 L.min⁻¹ et pour un temps de dépôt constante égale à 15 min. On peut noter que le maximum de vitesse est obtenu au voisinage de la sortie de décharge, tout comme dans notre cas.

Ce type de profil peut, de prime abord, paraître étonnant puisque la quantité de HMDSO doit diminuer avec l'augmentation du temps de résidence. Il s'explique néanmoins par (1) le fait que le transport des radicaux vers la surface est très lent car limité par la diffusion et (2) le fait que pour les longs temps de résidence, la contribution des réactions d'oligomérisation en volume peut devenir importante, conduisant même parfois à la formation de poudres augmentant ainsi fortement les vitesses de dépôts [126].

III-2. Etude physico-chimique des dépôts obtenus en mélange N_2 /HMDSO

Les molécules organosiliciées ont été choisies en partie pour l'ossature particulière qu'elles possèdent. En effet, la molécule HMDSO contient un squelette Si-O-Si entouré de groupements méthyles et permet, suivant le degré de dissociation de la molécule initiale, l'obtention de couches pouvant aller de la silice pure à des couches contenant plus ou moins de carbone [37].

En DTPA, contrairement au procédé plasma sous vide, le précurseur est dilué dans l'azote à la pression atmosphérique. De ce fait, la présence d'espèces azotées peut influencer sur la cinétique de dépôt du monomère mais aussi sur la composition chimique du dépôt lui-même. Nous allons donc nous intéresser à la composition chimique des dépôts pour voir si les tendances observées à BP sont transposables à la PA.

III-2-1. Analyse FTIR – attribution des pics

L'empreinte chimique classique, décrite par analyse FTIR, d'un dépôt obtenu par DTPA, en mélange N₂/HMDSO sur silicium, est présentée sur la Figure III-15.

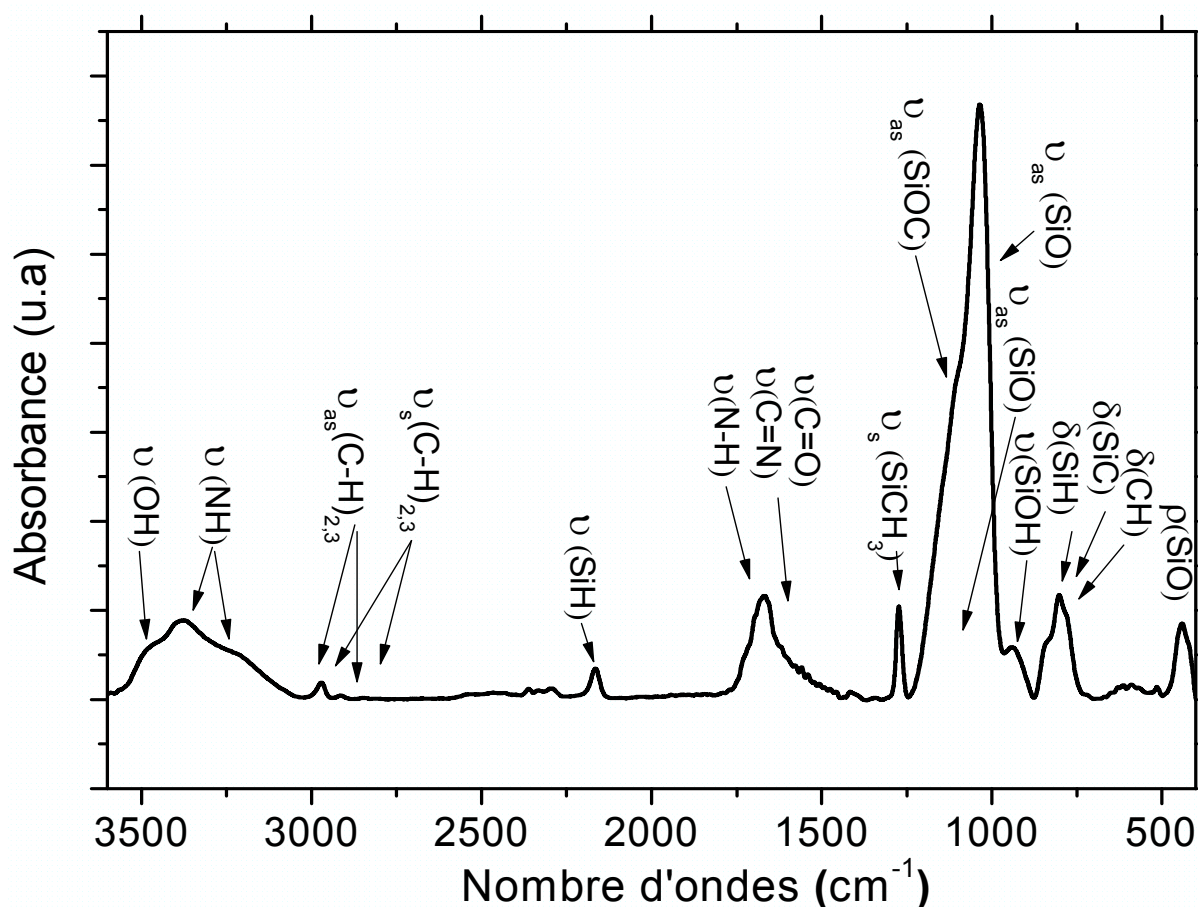


Figure III-15 : Spectre d'absorption infrarouge typique des dépôts élaborés en mélange N₂/HMDSO

Le Tableau III-2 liste les bandes apparaissant sur ce spectre ainsi que leurs possibles attributions. Nous les avons classées, ci-dessous, en deux familles, l'une regroupant les liaisons existant initialement dans la molécule HMDSO et l'autre regroupant les "nouvelles" liaisons.

a) Les liaisons liées à la molécule HMDSO initiale

Il s'agit ici des liaisons entre un silicium et un groupement méthyle ou un atome d'oxygène (Si-CH_x, SiO_x...). Sont référencées également les vibrations méthyles (CH_x).

La région comprise entre 400 et 900 cm⁻¹ est difficile à appréhender dans la mesure où de nombreuses bandes y sont présentes, et bien souvent superposées. La bande comprise entre 400 et 500 cm⁻¹ peut être décomposée suivant la contribution du mode SiOSi rotation (rocking - 457 cm⁻¹), ainsi que des vibrations liées à SiC et CH₃. La bande d'absorption comprise entre 700 et 900 cm⁻¹ laisse apparaître le mode SiOSi torsion (bending - 830 cm⁻¹), associée aux vibrations rocking de Si-C dans Si-(CH₃)_{x=2,3} vers 840 cm⁻¹.

Tableau III-2 : Identification des pics FTIR des dépôts élaborés en mélange N₂/HMDSO (ρ : mode rocking, δ : mode bending, ν : mode stretching, ω : wagging, as : asymétrique, s : symétrique) réf : [127-130]

liaisons	modes	environnements	Position (cm ⁻¹)
Si-O	ρ	Si-O-Si	457
	δ	Si-O-Si	830
	ν_{as}	Si-O-Si	1020-1070
	ν_{as}	$[(CH_3)_xSiO]_n$	1030
Si-O-C	ν_s	SiOCH ₃	800-850
	ν_{as}	SiOCH ₃	1100
Si-C	ν	Si(CH ₃) ₂	800
	ν_s	Si(CH ₃) _{1,2}	1260
CH	δ	Si(CH ₃) ₃	845
	ν_s	CH ₃	2870
	ν_{as}	CH ₃	2965
	ν_s	CH ₂	2854
	ν_{as}	CH ₂	2927
Si-H	δ		800-950
	ν		2180
C=N	ν		1655
C=O	ν		1644
NH	ν	NH ₂	3390
	ν	alcools	3400
OH	δ	Si-OH	940
	ν	Si-OH	3400

Le pic principal situé entre 1000 et 1200 cm⁻¹, présente un intérêt particulier. Dans notre cas, nous avons choisi décomposer ce pic suivant trois contributions décrites ci-après et illustrées sur la Figure III-16 :

- $\omega_1(1030 \text{ cm}^{-1})$: d'après la littérature [90, 127, 129], ce pic situé à 1030 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique (stretching asymmetric) $\nu_{as}(\text{Si-O})$ dans l'environnement - $[(CH_3)_xSiO]_n$.
- $\omega_2(1070\text{cm}^{-1})$: $\nu_{as}(\text{Si-O})$ dans un environnement Si-O-Si. La présence de la structure Si-O-Si dans la molécule HMDSO nous laisse supposer une contribution de cette liaison, entre 1020 et 1070 cm⁻¹ (liaison d'élongation Si-O-Si). Néanmoins, la décomposition spectrale montre que l'influence de ce pic reste faible par rapport aux pics environnants dans le cas des dépôts réalisés en N₂/HMDSO. En résumé, ce pic illustre la présence d'un environnement plus oxydé dans le volume, s'approchant d'une structure SiOSi.
- $\omega_3(1100-1110\text{cm}^{-1})$: $\nu_{as}(\text{Si-O})$ dans un environnement Si-O-C. La décomposition spectrale laisse apparaître un large épaulement, autour de 1100 cm⁻¹, attribué par de nombreux auteurs [127] aux vibrations d'élongation asymétrique (stretching asymmetric) de Si-O-CH₃.

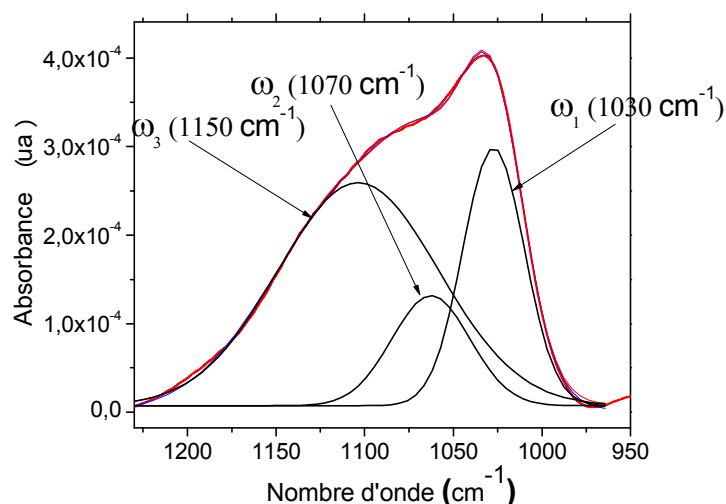


Figure III-16 : Décomposition spectrale région entre 950 et 1300 cm^{-1}

En direction des plus grands nombre d'ondes, se trouve le pic de torsion de Si-C dans Si-CH₃ à 1260 cm^{-1} (stretching symmetric). Enfin, deux bandes d'absorption sont facilement distinguables à 2930 et 2965 cm^{-1} , respectivement attribuées aux vibrations C-H d'élongation symétrique et asymétrique dans un environnement CH₃.

b) Les liaisons amines, amides & alcools

Contrairement aux précédentes, les liaisons répertoriées ici sont issues de réactions secondaires. Ces bandes se trouvent principalement au niveau des nombres d'ondes élevés des spectres IR.

Les spectres IR des films réalisés sans ajout d'espèces oxydantes présentent de nombreux marqueurs de l'azote. Ainsi, on observe un double pic d'absorption attribué à des liaisons d'élongation C=N et N-H (stretching) vers 1560 cm^{-1} . De plus, des liaisons d'élongation C=O sont détectées vers 1655 cm^{-1} .

Une large bande d'absorption caractéristique des amines est également identifiable entre 2900 et 3500 cm^{-1} . Des liaisons hydroxyles, dans un environnement SiOH, sont également détectées dans cette région. Une décomposition spectrale de la bande 2800-3600 cm^{-1} est présentée sur la Figure III-17, avec les contributions suivantes :

- $\omega_{4,5}$: CH_x élongation asymétrique et symétrique
- ω_6 (3190 cm^{-1}) : 3070-3350 cm^{-1} NH élongation dans Si-NH
- ω_7 (3342 cm^{-1}) : 3300-3400 cm^{-1} NH élongation (amines) dans Si-NH₂
- ω_8 (3444 cm^{-1}) : 3400 cm^{-1} OH élongation dans Si-OH

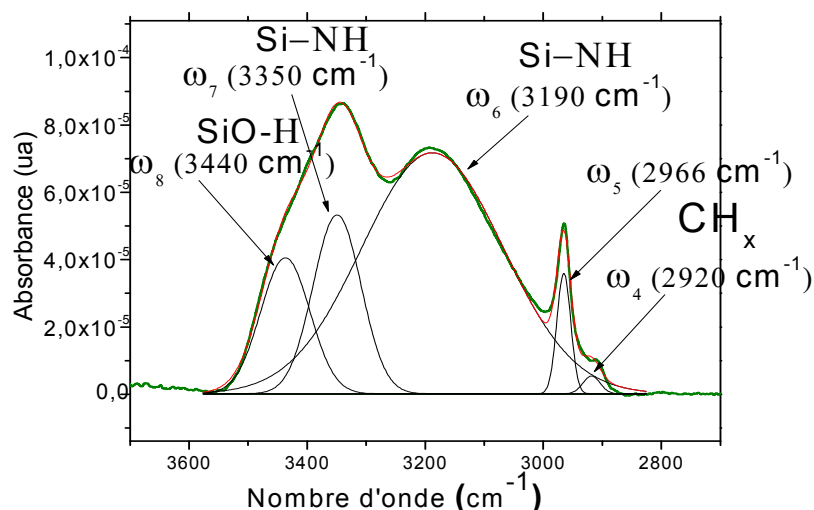


Figure III-17 : Décomposition spectrale de la région entre 2800 et 3600 cm^{-1}

Pour finir, la vibration à 2180 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation Si-H. Bien que les marqueurs liés aux réactions secondaires soient nombreux, on notera qu'il n'apparaît pas de marqueurs de la liaison Si-N, du fait à la fois de la présence d'oxygène dans la molécule initiale et aussi de la faible température de dépôt (25°C) qui ne permet pas la formation de nitrure de silicium stable.

III-2-2. Influence du temps de résidence sur les spectres IR

Les spectres d'absorption IR en fonction du temps de résidence sont présentés sur la Figure III-18, chaque pic étant normalisé par rapport aux épaisseurs de dépôts à la même position.

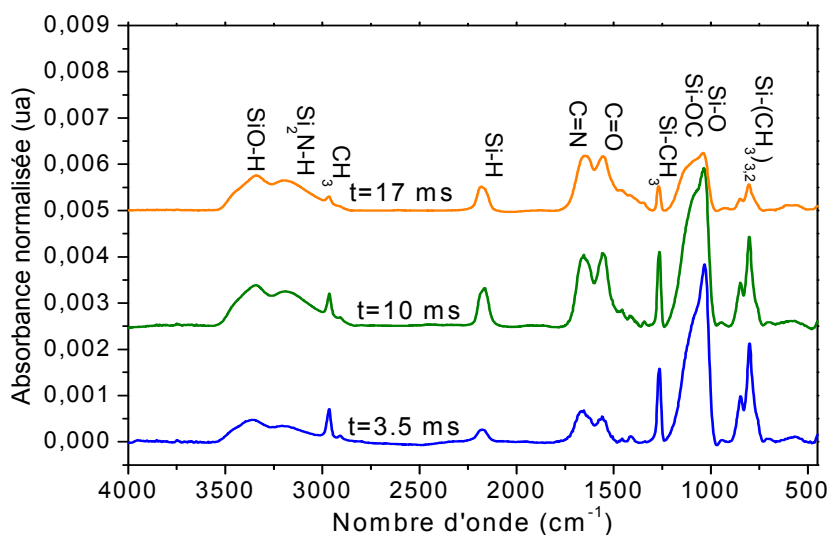


Figure III-18 : Spectres d'absorption FTIR du film déposé sur silicium en mélange $N_2/HMDSO$, normalisés par rapport à l'épaisseur et en fonction du temps de résidence

Les décompositions spectrales des Figure III-19 et Figure III-20 nous permettent de suivre précisément l'évolution des bandes comprises entre 1000 et 1250 cm^{-1} et entre 2800 et 3800 cm^{-1} pour 3 temps de résidences différents (3.5, 10 et 17 ms).

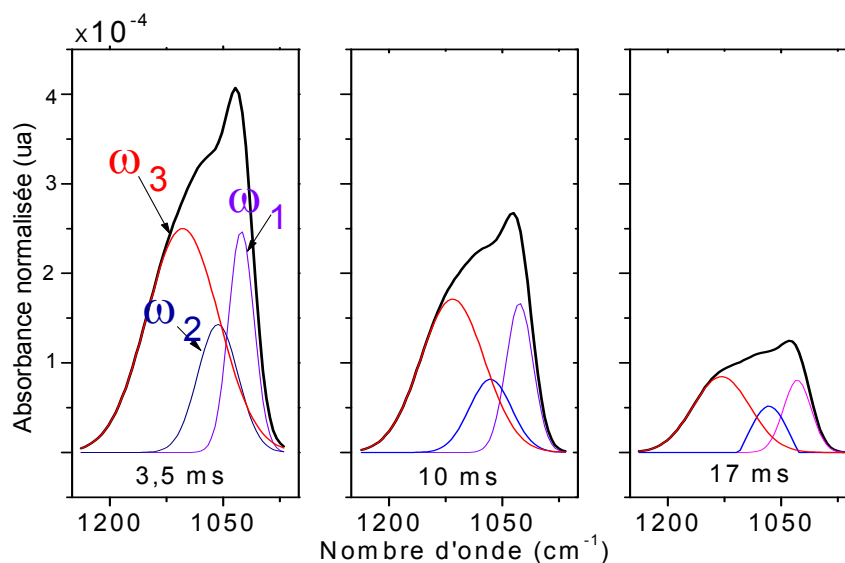


Figure III-19 : Décomposition spectrale : étude en fonction de la position des régions comprises entre 950 et 1300 cm⁻¹

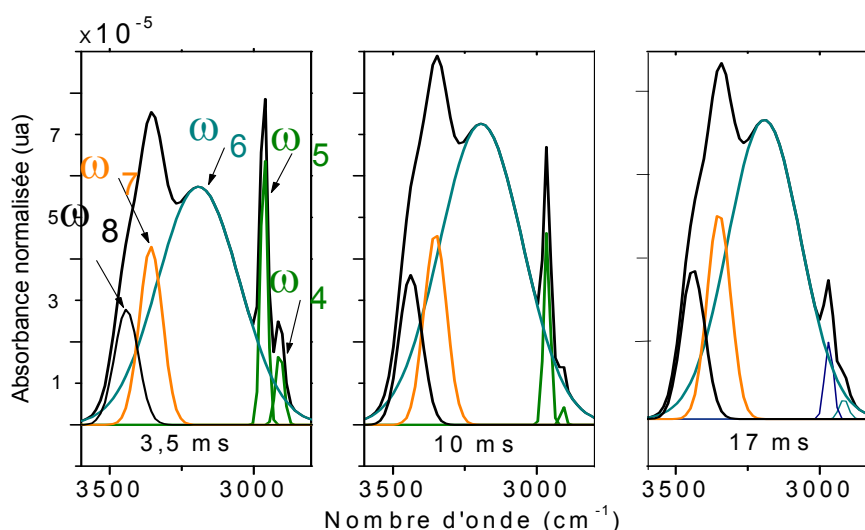


Figure III-20 : Décomposition spectrale : étude en fonction de la position des régions comprises entre 2800 et 3600 cm⁻¹

Le pic principal (Figure III-19) subit une diminution de ses trois composantes (ω_1 , ω_2 et ω_3) lorsque le temps de résidence augmente. Sur la Figure III-20 on constate aussi une nette diminution des pics ω_4 et ω_5 attribués aux liaisons CH. Inversement la large bande associée aux composantes ω_6 , ω_7 et ω_8 présente une légère croissance avec l'augmentation du temps de résidence.

Les Figure III-21-(a) et (b) montrent l'évolution des aires des différents pics, classés suivant (a) les liaisons liées à la molécule HMDSO et (b) les liaisons issues de réactions secondaires. On remarque que toutes les liaisons liées à la molécule HMDSO voient leurs intensités diminuer à mesure que le temps de résidence augmente témoignant d'une dissociation de plus en plus importante de la molécule HMDSO avec le temps de résidence. A contrario, les liaisons issues de réactions secondaires (Figure III-21-(b)), ont tendance à croître avec le temps de résidence, particulièrement les liaisons

C=N. Cette évolution appuie l'hypothèse d'une augmentation des réactions complexes à fort temps de résidence suggérée par Sarra-Bournet *et al.*[108].

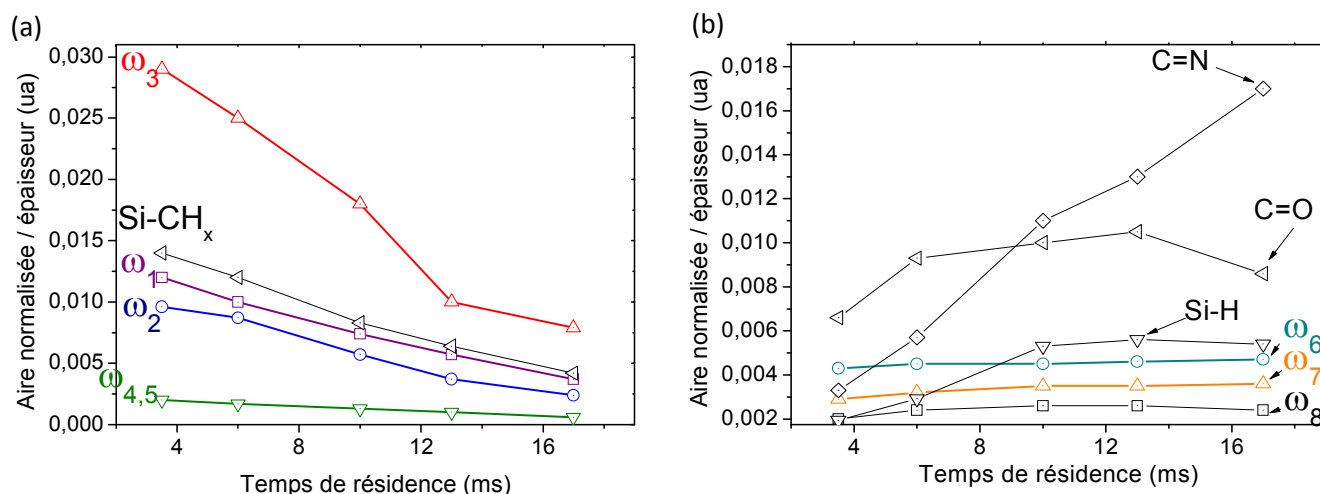


Figure III-21: Étude en fonction du temps de résidence des liaisons FTIR de type (a) ω_1 , ω_2 , ω_3 , ω_4 et Si-CH_x (b) ω_6 , ω_7 , ω_8 , SiH , C=N et C=O

L'analyse infrarouge de la couche en fonction du temps de résidence montre ainsi des variations liées à la position par rapport à l'entrée de la décharge suggérant que le dépôt est de moins en moins silicié à mesure que le temps de résidence augmente. Elle montre aussi une forte incorporation d'espèces azotées. Il est de plus intéressant de remarquer que la liaison C=N augmente linéairement avec le temps de résidence ce qui est similaire à ce qui était observé en spectroscopie d'émission optique concernant le système CN violet.

III-2-3. Analyse XPS – étude en fonction de la position

Une analyse élémentaire quantitative des couches a été réalisée par XPS. La Figure III-22 présente ces résultats pour trois temps de résidence, correspondant respectivement à l'entrée (4 ms), le milieu (10 ms) et la sortie (17 ms) du dépôt. Les mesures ont été réalisées en surface des couches (détection normale -0°, aire analysée : $0.7 \times 0.3 \text{ mm}^2$, profondeur sondée $\sim 10 \text{ nm}$), puis au cœur de la couche (après un décapage d'une profondeur approximative de 100 nm). Notons ici que le décapage, réalisé par bombardement d'ions Ar^+ , n'est pas sans conséquence sur l'analyse de la couche organique, car il grave préférentiellement le carbone [131]. Néanmoins, dans la mesure où nos couches organiques peuvent être fortement modifiées par les contaminations de surface, nous avons pris le parti d'aussi étudier la composition volumique après abrasion.

Ces analyses révèlent un dépôt de type polymérique, contenant du silicium, du carbone, de l'oxygène, de l'azote.

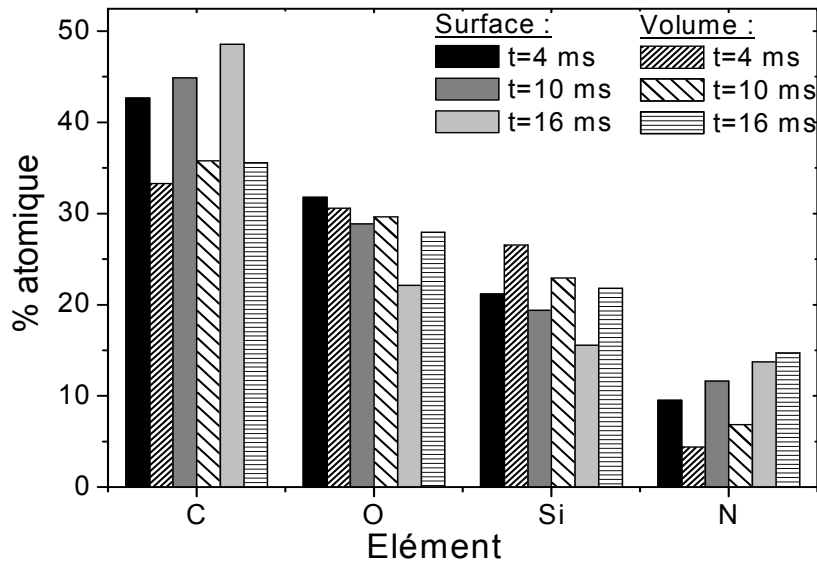


Figure III-22 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur wafer de silicium en mélange $N_2/HMDSO$, en fonction du temps de résidence

En surface, on constate que la proportion de carbone augmente avec le temps de résidence du gaz dans la décharge, passant ainsi de 42.7% à 48.6%. L'oxygène diminue de manière importante entre l'entrée (31.8%) et la sortie (22.1%). Le silicium suit la même tendance (21.2% en entrée et 15.6% en sortie) et enfin, l'azote croît notablement entre l'entrée (4.4%) et la sortie (13.7%). La composition chimique en surface du film présente donc une forte modification en fonction du temps de résidence ($a-SiO_{1.5}C_{2.01}N_{0.21}:H$ à 4 ms et $a-SiO_{1.42}C_{3.12}N_{0.88}:H$ à 16 ms).

Après décapage, on note toujours une variation de la composition en fonction du temps de résidence qui varie dans le même sens qu'en surface ($a-SiO_{1.15}C_{1.25}N_{0.36}:H$ à 4 ms et $a-SiO_{1.28}C_{1.62}N_{0.68}:H$ à 16 ms). En comparant les compositions en surface et en volume on note que les ratios C/Si sont plus importants en surface (respectivement 2.01 à 4 ms et 3.12 à 16 ms) qu'en volume (respectivement 1.25 à 4 ms et 1.62 à 16 ms). Ceci peut être attribué à une contamination en surface et également au décapage préférentiel du carbone.

Bien que les analyses quantitatives par XPS permettent de déterminer la composition élémentaire de la couche, cette étude reste insuffisante car elle ne nous renseigne pas sur la nature des liaisons chimiques détectées. Pour pallier à ceci, nous avons effectué, en parallèle des analyses de composition, des mesures à haute résolution du silicium, du carbone, de l'azote et de l'oxygène directement en surface de l'échantillon puis en volume, toujours après une abrasion ionique.

Le pic Si2p du silicium est décomposable suivant les composantes Si^+ (100.8 eV), Si^{2+} (101.8 eV), Si^{3+} (102.5) et Si^{4+} (103.4) [132, 133]. Ces différentes composantes sont attribuées à des environnements tétraédriques variés du silicium illustrés sur la Figure III-23. Les plus hautes énergies de liaisons correspondent aux états d'oxydation les plus élevés.

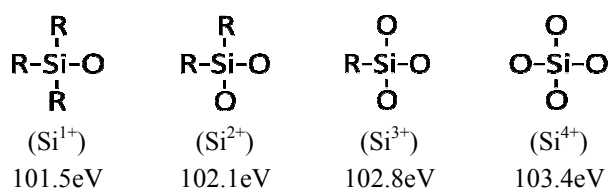


Figure III-23 : Environnement tétraédrique du silicium (avec R = CH₃) pour la décomposition XPS du pic Si2p [134]

En surface (Figure III-24-(a)), la décomposition du pic Si2p du silicium indique trois formes chimiques: Si²⁺ (type silicone), Si³⁺ et Si⁴⁺ (silice). Après abrasion (Figure III-24-(b)), on constate que la forme Si⁴⁺ (silice) disparaît totalement tandis que la forme Si¹⁺ apparaît. Cette observation est peut être liée à la post-oxydation de la surface après la réalisation du dépôt.

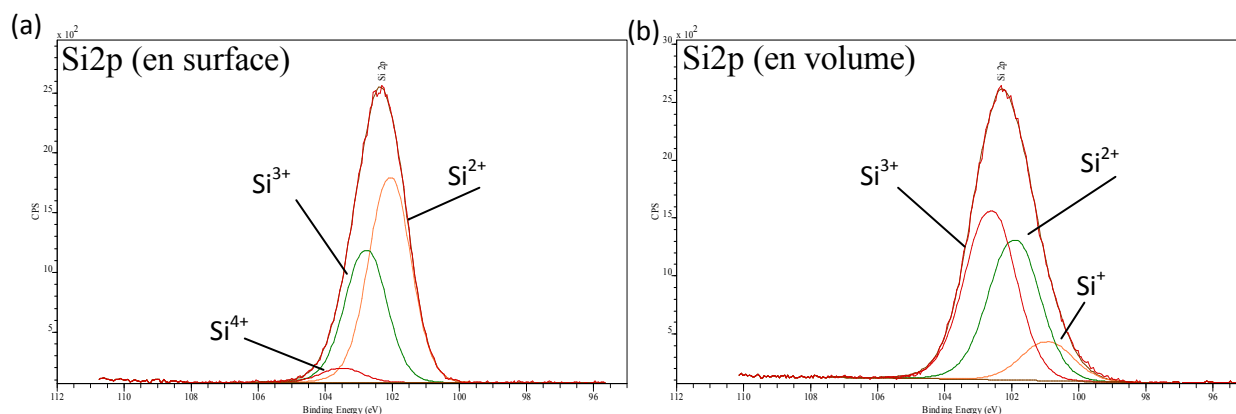


Figure III-24 : Spectres XPS haute résolution du silicium du film obtenu en mélange N₂/HMDSO ($\tau = 10\text{ms}$)

L'analyse des spectres XPS du niveau de cœur O1s montre clairement une seule contribution à 533.2 eV, que ce soit en surface ou en volume, attribuée à un environnement SiOSi (Figure III-25).

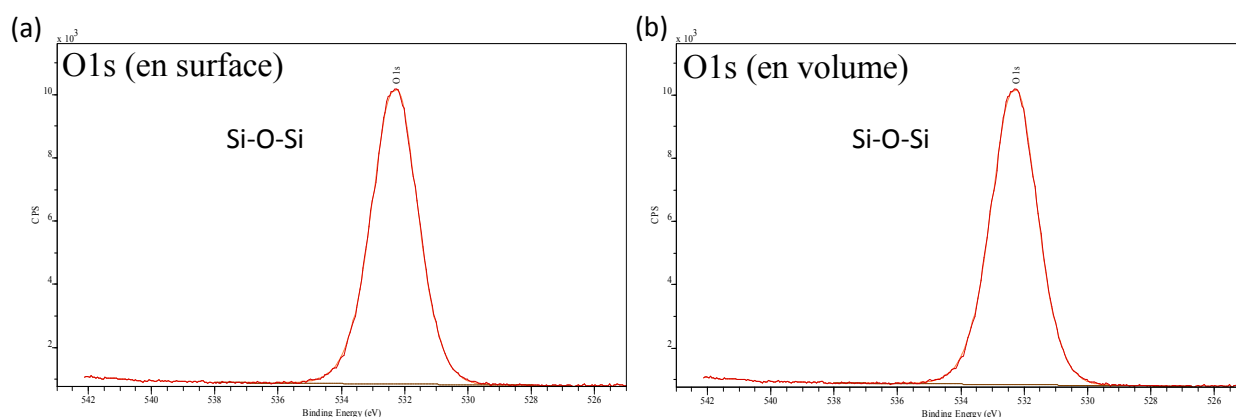


Figure III-25 : Spectres XPS haute résolution de l'oxygène du film obtenu en mélange N₂/HMDSO ($\tau = 10\text{ms}$)

Le pic C1s, quant à lui, est plus riche en informations. Il est décomposé en plusieurs gaussiennes dont les énergies de liaisons sont respectivement égales à 285.0 eV (C-C et C-H), 285.9 eV (C-N), 286.7 eV (C-O), 288.0 eV (C=O et N-C=O), et 289.3 eV (O-C=O) et enfin le pic C-Si observé pour des énergies plus faibles que 285 eV. Ce pic C-Si a lui même été décomposé suivant deux gaussiennes, associées à deux environnements tétraédriques différents du carbone, illustré sur la Figure III-23 : le pic C-Si(1) et le pic C-Si(2) respectivement situés à 283.2 et 284.4 eV.

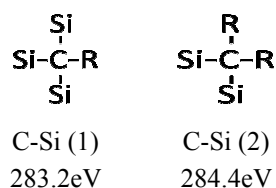


Figure III-26 : Environnement tétraédrique du carbone (avec R = O, N) pour la décomposition XPS du pic C1s

Les spectres C1s observés (Figure III-27) consistent en un pic centré au voisinage de 284 à 285 eV associé aux liaisons C-Si et C-C, dont la base s'élargit en se déplaçant vers les hautes énergies indiquant la présence de liaisons azotées et oxygénées [135].

Concernant le pic principal, les analyses hautes résolutions ont montré que la liaison C-C est dominante en surface, tandis que, après abrasion, C-Si devient la liaison dominante. Le pic C-C peut donc être attribué principalement à la contamination de surface et le pic C-Si à la liaison Si-CH₃ dans la molécule HMDSO.

Les faibles contributions, de type C-O, peuvent être attribuées à la couche d'oxyde qui se forme en surface dès que le matériau est exposé à l'air ambiant. En effet, la contribution de ces pics disparaît totalement après abrasion. On observe aussi une très faible contribution de la liaison oxygénée O-C=O, qui, quant à elle, ne disparaît pas entièrement après abrasion. Par opposition, les liaisons azotées C-N et N-C=O voient leur intensité croître après abrasion, ce qui est aussi en accord avec une post-oxydation de la surface.

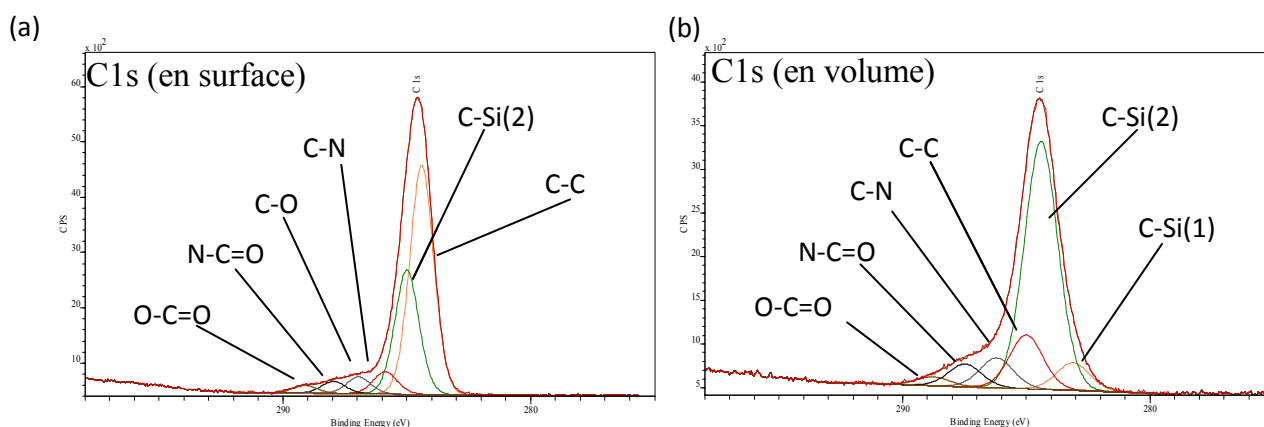


Figure III-27 : Spectres XPS haute résolution du carbone du film obtenu en mélange N₂/HMDSO ($\tau = 10\text{ms}$)

L'effet du temps de résidence sur l'évolution dans le volume de chacune des composantes, est présenté sur la Figure III-28. On constate ainsi que la forme principale, C-Si, décroît avec l'augmentation du temps de résidence de 27 à 24.7 % tandis que les formes C-C, N-C, N-C=O et O-C=O voient leur intensité croître à mesure que l'on se rapproche de la sortie du dépôt.

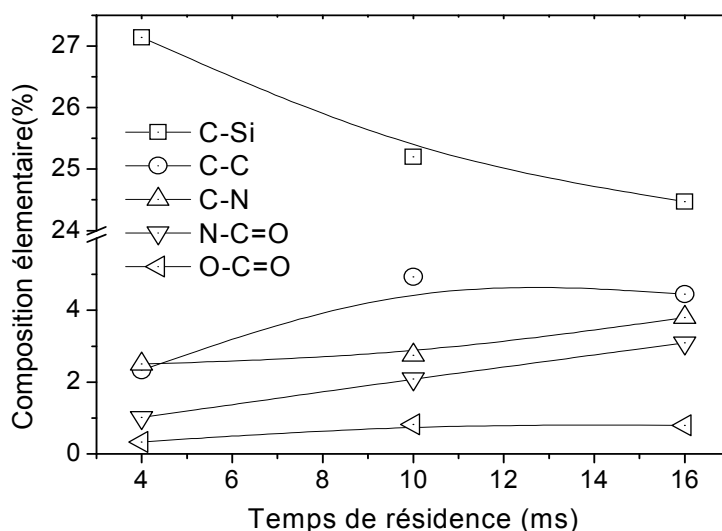


Figure III-28 : Etude en fonction du temps de résidence des liaisons XPS de type C-Si, C-C, C-N, N-C=O et O-C=O mesurées en volume

Sur les spectres N1s (Figure III-29), nous observons la présence de larges pics asymétriques. La décomposition de ces spectres montre la coexistence de liaisons N-C=O et N-C avant abrasion, auxquelles s'ajoute une contribution attribuée à $N(Si)_3$ après abrasion. Avant abrasion, la proportion des liaisons N-C augmente avec le temps de résidence pour atteindre 10.3 % en sortie tandis que la proportion des liaisons N-C=O augmente de 5.87 à 7 %.

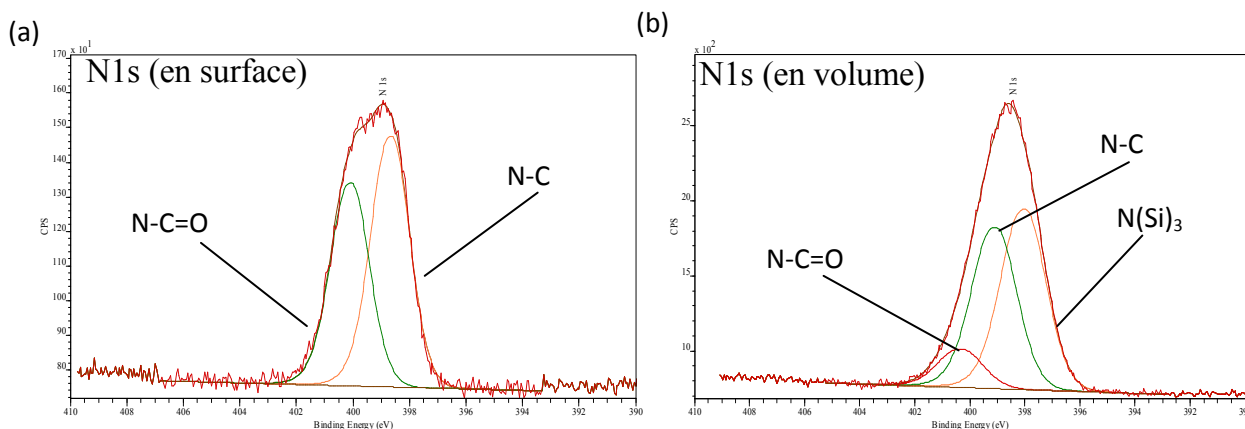


Figure III-29 : Spectres XPS haute résolution de l'azote du film obtenu en mélange $N_2/HMDSO$ ($\tau = 10ms$)

La Figure III-30 synthétise l'évolution des mesures des liaisons N-C, N-C=O et $N(Si)_3$ mesurées en volume. Après abrasion, les formes N-C et N-C=O voient leurs proportions augmenter de l'entrée vers la sortie. La proportion de la forme $N(Si)_3$ présente également une croissance, cependant moins significative entre l'entrée et la sortie.

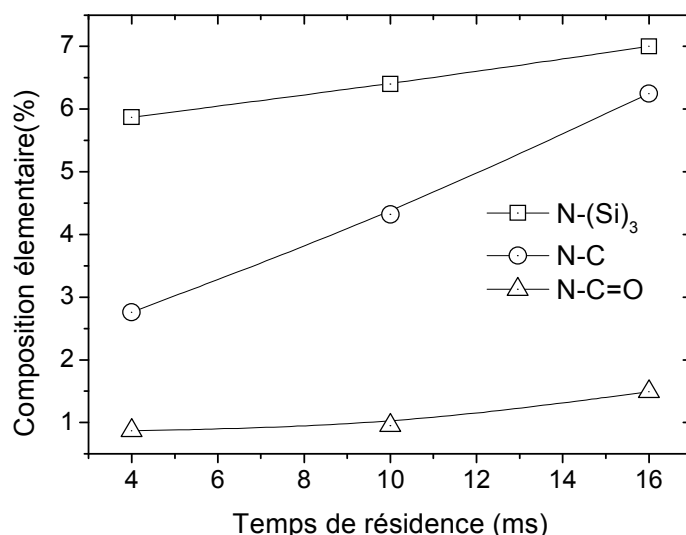


Figure III-30 : Etude en fonction du temps de résidence des liaisons XPS de type N-(Si)₃, N-C et N-C=O mesurées en volume

III-2-4. Corrélation XPS et FTIR & discussions

Nous avons vu que les bandes IR associées aux liaisons présentes initialement dans la molécule HMDSO (SiO, SiC, et CH) diminuent en fonction du temps de résidence, de même que les aires des pics attribués à C-Si, Si⁺, Si²⁺ et Si³⁺ mesurés par XPS. Cette décroissance traduit la consommation de la molécule HMDSO ainsi qu'une fragmentation croissante de la molécule avec l'augmentation du temps de résidence.

La quantité de carbone dans la couche, quant à elle, augmente avec le temps de résidence. Plus précisément, ce sont les bandes IR associées aux liaisons C=N et C=O, ainsi que les liaisons C-C, C-N et N-C=O, et N-C détectées par XPS, qui voient leur contribution augmenter. Cette augmentation est à corréler aux mesures effectuées par spectroscopie d'émission optique qui montrent elles aussi une forte augmentation des émissions liées à CN dans le gaz avec le temps de résidence.

La forte incorporation d'azote dans les couches minces réalisées à partir de précurseurs organosiliciés a été très peu observée à la pression atmosphérique. En effet, le plus souvent, les dépôts siliciés sont réalisés en absence d'azote (décharges obtenues à partir de gaz rares), ou avec une concentration en oxygène trop élevée pour que l'azote puisse être incorporé (décharge ouverte dans l'air ou ajout d'O₂ dans la phase gaz). En revanche, il existe des études effectuées à partir de précurseurs hydrocarbonés dans un plasma d'azote. Par exemple Girard-Lauriault *et al.* [136] ont étudiés les dépôts obtenus à partir de précurseurs hydrocarbonés (méthane, éthylène et acétylène) dans une DBD filamentaire à la pression atmosphérique d'azote. Ils ont eux aussi observés une très forte incorporation d'azote dans les couches (pouvant aller jusqu'à 25%), se traduisant par la formation de films de type a-CN:H. Les travaux de Sarra-Bournet *et al.* [125], effectués dans notre laboratoire sur les mêmes dépôts a-CN:H obtenus à partir d'un mélange contenant 10 ppm de C₂H₄ dans une décharge homogène de Townsend, ont mis en évidence une augmentation du pourcentage d'azote au fur et à mesure de l'augmentation du temps de résidence. Ceci a été associé à un changement du mécanisme de dépôt prépondérant. Ainsi, pour des temps de résidence très court de l'ordre de 5 ms, ils ont observé que les dépôts sont formés de petits radicaux contenant de l'oxygène

et de l'azote, puis avec l'augmentation du temps de résidence, les collisions en phase gaz augmentent, donnant naissance à des mécanismes plus complexes comme la formation de nitriles et allant jusqu'à la formation de poudres.

On trouve également dans la littérature des travaux sur la formation de couches de type a-CN:H obtenues à basse pression à partir d'un précurseur hydrocarboné mélangé à de l'azote. Par exemple, Wertheimer *et al.* [137] présentent des spectres IR proches de ceux que nous avons obtenus. Ils ont ainsi élaboré des couches contenant jusqu'à 40% d'azote sous forme d'amines, nitriles et iso-nitriles à partir du mélange plasmagène NH₃/C₂H₄.

Il apparaît donc que, en l'absence d'espèce oxydante, les métastables d'azote et l'azote atomique, assure la formation de fonctions azotées complexes dont la quantité croît avec le temps de résidence.

En résumé, le film organosilicié obtenu à partir du mélange N₂/HMDSO, constitue une matrice complexe et riche. L'ossature est constituée, d'une part, d'une structure Si-O-Si sur laquelle se greffent des groupements méthyles, dont la quantité décroît avec le temps de résidence, et, d'autre part, de groupements amides, amines et alcools, en concentration croissante avec le temps de résidence. Les réactions secondaires responsables de la formation de ces nouvelles liaisons peuvent avoir lieu en phase gaz, entre des fragments carbonés issus de la décomposition de la molécule HMDSO et les espèces réactives de la décharge (azote atomique, ions N₂⁺, molécule métastable), ainsi qu'au cours de la croissance de la couche, les mêmes espèces azotées créées dans la décharge interagissant avec la surface.

III-3. Etude physico-chimique des dépôts obtenus en mélange N₂/HMDSO/N₂O

Comme nous allons le voir, l'ajout de l'espèce oxydante N₂O dans le mélange plasmagène modifie drastiquement la composition chimique du film, qui passe d'une couche très fortement organique et riche en liaisons azotées et carbonées à une couche siliciée hydroxylée.

III-3-1. Analyse FTIR – attribution des pics

La Figure III-31 présente l'empreinte chimique typique, observée par analyse FTIR, d'un dépôt obtenu en mélange N₂/HMDSO/N₂O par DTPA sur wafer de silicium. On notera que le spectre est nettement plus épuré que celui obtenu sans espèces oxydantes (cf. Figure III-15 page 69).

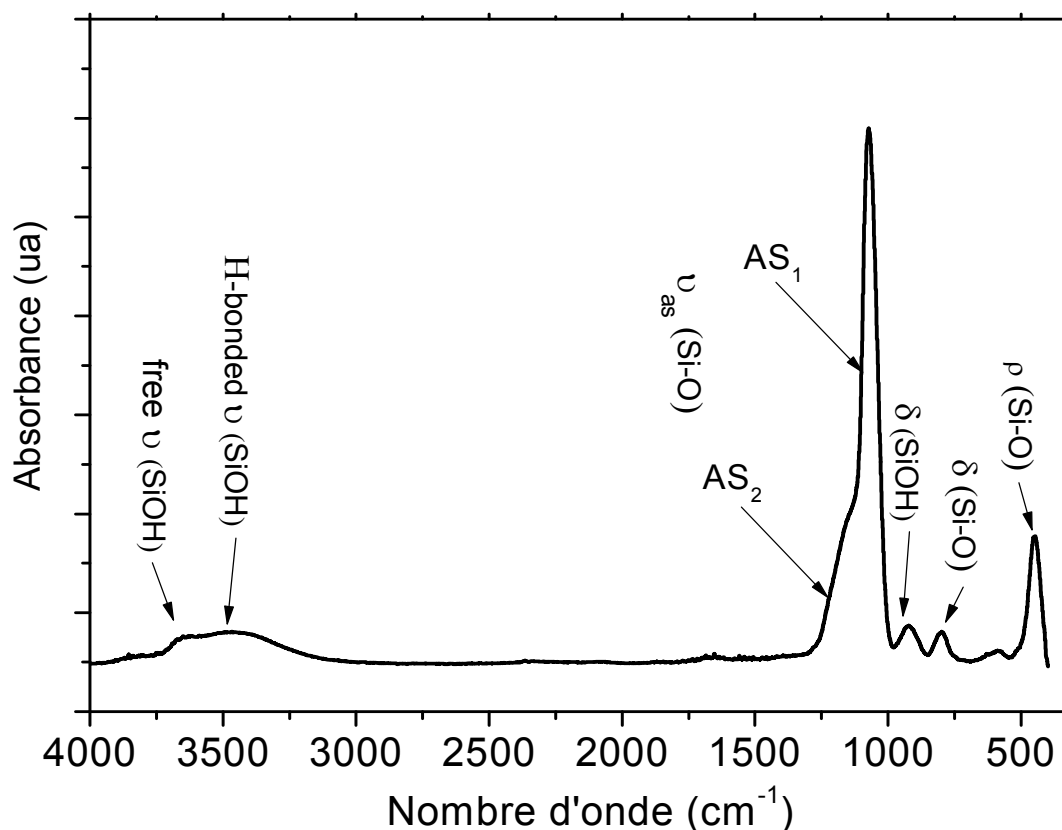


Figure III-31 : Spectre infrarouge typique des dépôts élaborés en mélange N₂/HMDSO/N₂O

Le Tableau III-3 réunit les différentes attributions des pics observés par FTIR. Dans ce qui suit, les vibrations ont été classées suivant deux catégories : les vibrations Si-O d'une part et les vibrations hydroxyles associées aux "défauts" de la couche d'autre part.

Tableau III-3 : Identification des pics FTIR observés sur les dépôts élaborés en mélange N₂/HMDSO
(ρ : mode rocking, δ : mode bending, ν : mode stretching, as : asymmetric, s : symmetric)

bandes	modes	environnements	Position (cm ⁻¹)
Si-O	ρ	Si-O-Si	438-450
	δ	Si-O-Si	800-802
	ν_{as}	Si-O-Si	AS ₁ -1070 AS ₂ -1200
O-H	δ	SiO-H	930
O-H		H ₂ O	3250
O-H	ν_{bonded}	SiO-H	3460
	$\nu_{not-bonded}$	SiO-H	3460

a) Les Liaisons Si-O

Le mode rocking (457 cm⁻¹) est caractéristique de la rotation de l'atome d'oxygène par rapport à un axe traversant les deux siliciums dans la liaison Si-O-Si.

Le mode bending (810 cm^{-1}) est caractéristique de l'étirement de la liaison Si-O-Si selon un plan perpendiculaire à l'axe passant par les deux siliciums.

Le mode stretching (1075 cm^{-1}) est induit par les mouvements d'élongation asymétrique (AS) de la liaison Si-O-Si. Dans ce cas, les atomes d'oxygène oscillent dans un plan parallèle à l'axe représenté par les deux atomes de silicium. Ces mouvements peuvent être de deux types :

- Le mode AS_1 (mode $LO \sim 1070\text{ cm}^{-1}$) dans lequel les atomes d'oxygène adjacents exécutent le mouvement AS en phase.
- Le mode AS_2 (mode $TO \sim 1200\text{ cm}^{-1}$) dans lequel les atomes d'oxygènes adjacents exécutent le mouvement AS avec un déphase de 180° .

La contribution de chaque mode est évaluée en décomposant le pic d'absorption principale (Figure III-32(a)). Cette décomposition apporte des informations importantes sur la nature de la couche étudiée. Kirk *et al.* proposent une théorie qui explique la présence simultanée des deux pics AS_1 et AS_2 par un couplage mécanique, induit par le désordre, entre ces deux modes. Ainsi, plus la couche est organisée, plus AS_2 est petit et inversement. L'augmentation du ratio AS_2/AS_1 traduit donc l'accumulation de défauts dans le réseau silicié. Ce désordre peut être induit par (a) des défauts de stœchiométrie induits par la présence de liaisons Si-Si, Si-OH, Si-H *etc.* [138, 139], par (b) l'introduction d'impuretés telles que le carbone ou l'azote ou (c) par la porosité de la couche [140].

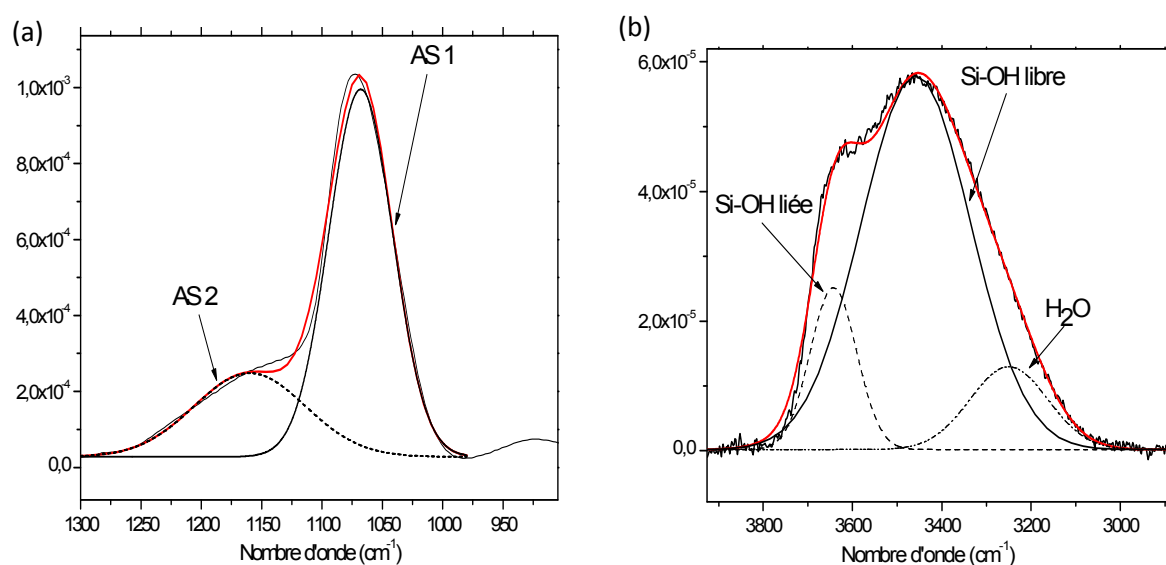


Figure III-32: Décomposition spectrale (a) région entre 950 et 1300 cm^{-1} et (b) région entre 3000 et 3800 cm^{-1}

On notera que la largeur à mi-hauteur du pic pour cet échantillon atteint 67 cm^{-1} , ce qui est très proche de celle de la silice thermique, de l'ordre de 65 cm^{-1} [141].

De plus, la position du pic AS_1 (ω_{AS1}) renseigne également sur l'arrangement du réseau. Cette position est relativement bien décrite par le modèle des forces centrales [142]. D'après ce modèle, il apparaît que la position du pic AS_1 est reliée à la valeur de l'angle de la liaison Si-O-Si.

Dans notre cas, le pic AS₁ se situe à 1072 cm⁻¹, soit légèrement décalé de celle de la silice thermique (1075 cm⁻¹). Cette diminution de ω_{AS1} traduit une réduction de l'angle Si-O-Si dans la structure. Les origines possibles sont plurielles. Pai *et al.* [143] suggèrent que le remplacement d'une liaison Si-O par une liaison Si-Si dans un sub-oxyde (SiO_x x<2) conduit à une réduction de l'angle des liaisons Si-O complémentaires dans le tétraèdre. De leur côté, Lucovsky *et al.* [144] ainsi que Brunet-Bruneau *et al.* [145] notent que la densification du réseau de silice mène elle aussi à une réduction de l'angle moyen entre les atomes de silicium et d'oxygène. Néanmoins, dans le cas présent, la présence de liaisons OH est probablement liée à ce décalage en fréquence du maximum du pic d'élongation de Si-O-Si [146, 147].

b) Liaisons hydroxyles (OH)

La présence des liaisons OH est à l'origine d'un pic d'absorption situé à 930 cm⁻¹ ainsi qu'à une large bande entre 3000 et 3800 cm⁻¹. L'attribution de ces pics est parfaitement décrite dans la littérature. Ainsi, la vibration à 930 cm⁻¹ est caractéristique des liaisons δ (SiO-H).

Quant à la large bande située entre 3000 et 3800 cm⁻¹ (Figure III-32) elle peut être décomposée comme suit :

- Le mode ω_9 (3250 cm⁻¹) est dû à l'absorption par H₂O moléculaire. Cette bande est relativement large car elle tient compte des différentes configurations induites par la liaison. De manière générale, cette absorption apparaît dans le cas de dépôt poreux : la vapeur d'eau pénètre dans les pores, de manière quasi instantanée, dès la remise à l'air libre de l'échantillon. Des molécules d'eau peuvent aussi être piégées pendant le procédé, lors de la réaction de deux liaisons hydroxyles entre elles [139].
- ω_{10} (3500cm⁻¹) : absorption due aux Si-OH liés dans diverses configurations. Il s'agit de groupements Si-OH piégés dans le volume du matériau et pour lesquels l'hydrogène est impliqué dans une liaison hydrogène avec un autre groupement hydroxyle ou un pont siloxane [139].
- ω_{11} (3640cm⁻¹) : absorption due aux Si-OH non liés piégés dans le volume du matériau [139].

III-3-2. Influence du temps de résidence sur les spectres IR

Les analyses FTIR réalisées pour différent temps de résidence par rapport à l'entrée de la décharge sont présentées sur la Figure III-33.

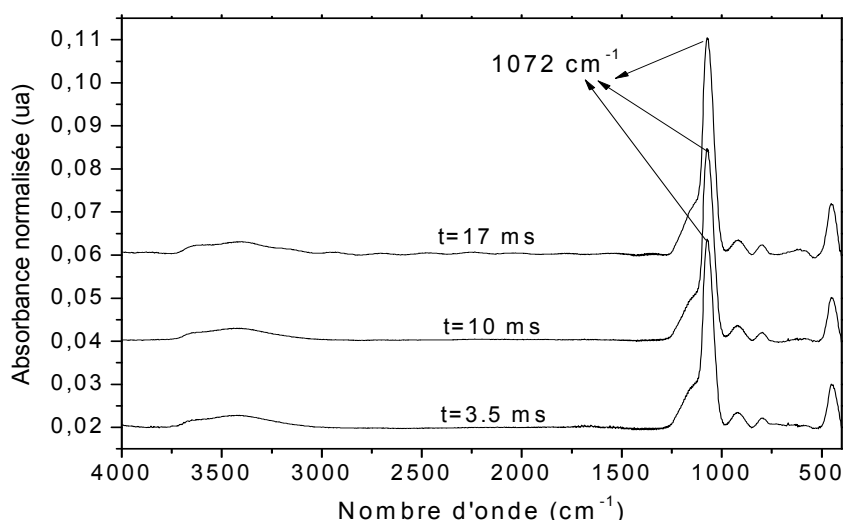


Figure III-33: Spectres d'absorption FTIR du film déposé sur silicium en mélange N₂/HMDSO/N₂O, normalisés par rapport à l'épaisseur et en fonction du temps de résidence

Contrairement aux résultats obtenus sans espèces oxydantes, l'influence du temps de résidence est beaucoup moins marquée en leur présence. Nous remarquons par exemple que quelle que soit la position dans la décharge, le pic de Si-O-Si se situe exactement au même nombre d'onde *i.e* 1072 cm⁻¹, ce qui signifie que le réseau Si-O-Si est stressé de la même manière tout au long du dépôt.

Néanmoins, l'évolution des ratios $\mathcal{R}(\text{AS}_2/\text{AS}_1)$ et $\mathcal{R}(\text{SiOH}/\text{AS}_1)$ permet de mettre en évidence de légères modifications en fonction du temps de résidence (Figure III-34).

$$\mathcal{R}(\text{AS}_2/\text{AS}_1) = \frac{\int \text{AS}_2(1150\text{cm}^{-1})}{\int \text{AS}_1(1070\text{cm}^{-1})} \quad \text{Équation III-9}$$

$$\mathcal{R}(\text{SiOH}/\text{AS}_1) = \frac{\int \text{SiOH}(875\text{cm}^{-1})}{\int \text{AS}_1(1070\text{cm}^{-1})} \quad \text{Équation III-10}$$

Rappelons que le ratio $\mathcal{R}(\text{AS}_2/\text{AS}_1)$, caractérise l'aptitude des atomes d'oxygène à vibrer en phase et donc permet de quantifier la notion d'ordre dans la couche. Le ratio $\mathcal{R}(\text{SiOH}/\text{AS}_1)$ permet, quant à lui, de quantifier la quantité de "défauts" hydroxylés inclus dans le film.

Les décroissances des ratios $\mathcal{R}(\text{AS}_2/\text{AS}_1)$ et $\mathcal{R}(\text{SiOH}/\text{AS}_1)$, témoignent d'une part d'une augmentation rapide de l'ordre au niveau de la structure et d'autre part d'une légère diminution de la quantité de liaisons OH, ces deux processus apparaissant donc, au moins qualitativement, corrélés.

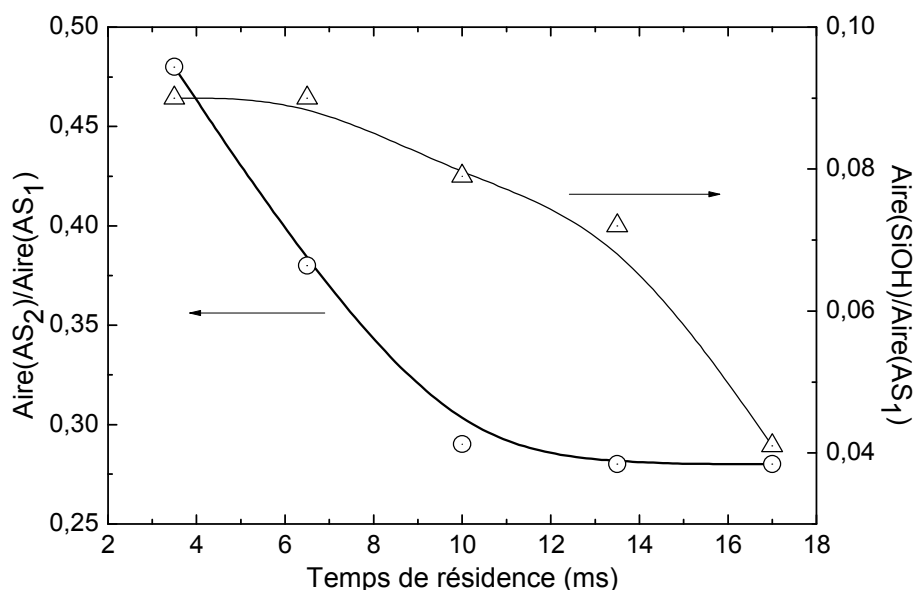


Figure III-34: Rapport Aire(AS₂)/Aire(AS₁) (o) et Aire(Si-OH)/Aire(AS₁) (Δ) en fonction du temps de résidence

L'évolution des pics d'absorption liés aux groupements OH et celle du $\mathcal{R}(AS_2/AS_1)$, montrent donc que le dépôt se rapproche davantage de la structure de la silice thermique en sortie de décharge. Cependant, ces variations restent limitées et les similarités des spectres FTIR le long du dépôt témoignent d'une structure proche de la silice sur toute la zone traitée.

III-3-3. Analyse XPS – étude en fonction du temps de résidence

Le Tableau III-4 présente les résultats des analyses quantitatives obtenues par XPS pour deux temps de résidence, correspondant respectivement à l'entrée (4 ms) et à la sortie (17 ms) du dépôt. Ces analyses confirment un dépôt principalement inorganique, à base de silicium et d'oxygène, avec toutefois de légères traces de carbone et d'azote.

Tableau III-4: Compositions élémentaires (% atomiques et ratio) en fonction de la position des dépôts obtenus en mélange N₂/HMDSO/N₂O

Échantillons		% C	% O	% Si	% N	C/Si	O/Si	N/Si
entrée	surface	9.22	63.41	26.71	0.66	0.35	2.37	0.025
	volume	1.63	67.67	30.20	0.41	0.05	2.24	0.014
sortie	surface	7.32	65.22	26.93	0.53	0.27	2.42	0.020
	volume	1.48	68.03	30.21	0.28	0.05	2.25	0.010

Les analyses ont été effectuées en surface puis en volume, après abrasion de la couche de surface (100 nm). Les analyses effectuées en surface révèlent la présence d'une faible proportion de carbone, associée à une faible quantité d'azote (N <1%) ce qui correspond aux stœchiométries a-SiO_{2,37}C_{0,35}:H pour l'entrée et a-SiO_{2,42}C_{0,27}:H en sortie de dépôt. Le carbone présent en surface est principalement attribué à une contamination de surface, ce carbone disparaissant en grande partie après décapage de la surface. En volume, les données indiquent une composition chimique du film quasi stable en fonction du temps de résidence. En effet, nous observons un dépôt de type a-SiO_{2,24±0,01}C_{0,05}:H aussi bien en entrée qu'en sortie.

Des informations plus précises sur le type de fonctions rencontrées dans le dépôt ont été obtenues par mesures XPS haute résolution des photoélectrons Si2p, O1s, C1s et N1s. L'analyse des spectres XPS, en surface et en volume, du niveau de cœur O1s (Figure III-35-a) montre clairement une seule contribution à 532.7 eV ce qui correspond à une configuration Si-O-Si [148]. Par ailleurs le pic Si2p (Figure III-35-b) du silicium apparaît en une seule composante à 103.8 eV, ce qui indique que le silicium est sous forme Si^{4+} [134]. On peut donc affirmer que les liaisons Si-O sont de type SiO_4 .

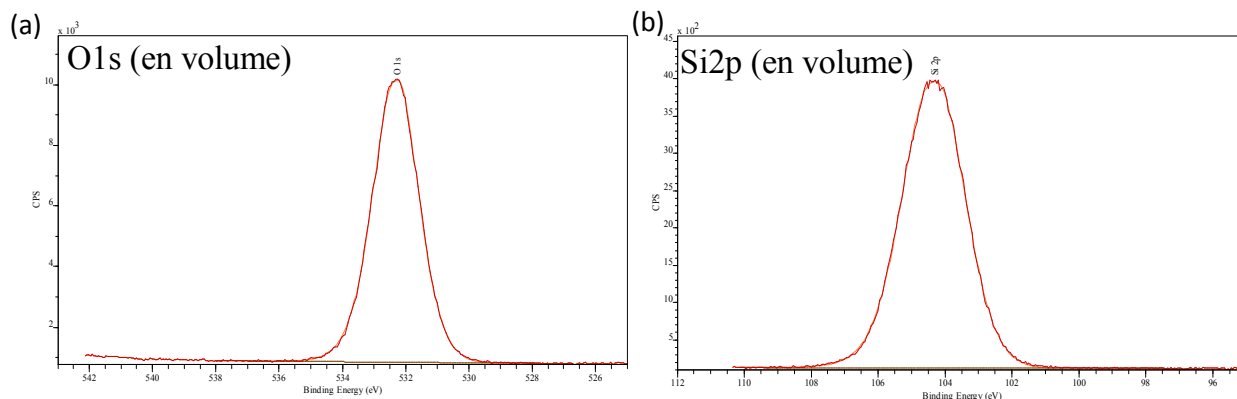


Figure III-35 : Spectres XPS haute résolution (a) de l'oxygène O1s et (b) du silicium Si2p du film obtenu en mélange $N_2/HMDSO/N_2O$ ($\tau = 10ms$) en volume

La décomposition du pic C1s (Figure III-36) du carbone indique que les liaisons principales détectées en surface sont les fonctions oléfines C-H/C-C. On détecte également en très faibles proportions (< 1.5 %) des liaisons oxygénées de type C-O, C=O et O-C=O. Après abrasion les proportions des liaisons C-C et des liaisons oxygénées diminuent avec la concentration de carbone (C-C < 1.5 %, C-O < 0.2 %), atteignant des valeurs proches de la limite de détection de l'XPS.

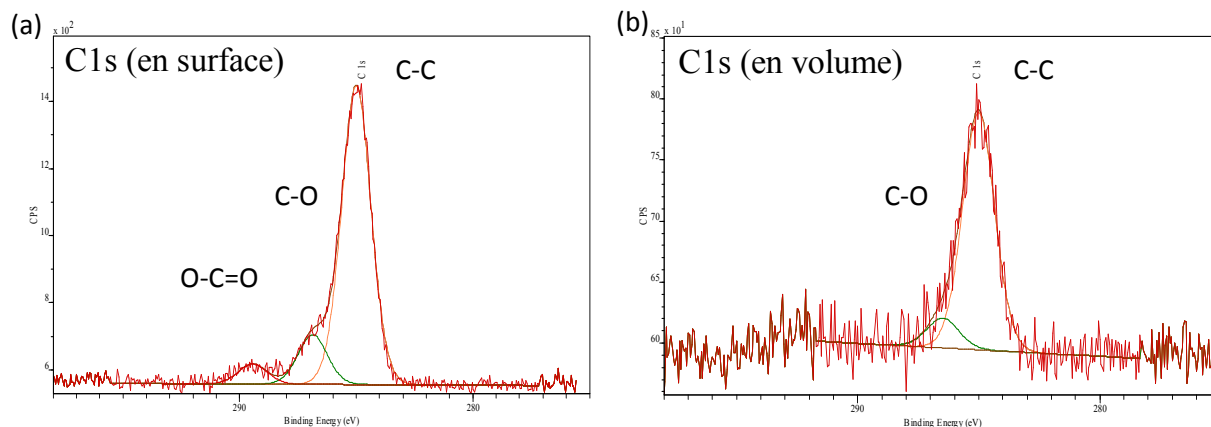


Figure III-36 : Spectres XPS haute résolution du pic de carbone C1s du film obtenu en mélange $N_2/HMDSO/N_2O$ ($\tau = 10ms$)

Enfin, la décomposition du pic N1s de l'azote révèle une très faible contamination attribuée aux liaisons $N(CO)_2$ et $N-C=O$ en surface et $N-C$ en volume (Figure III-37).

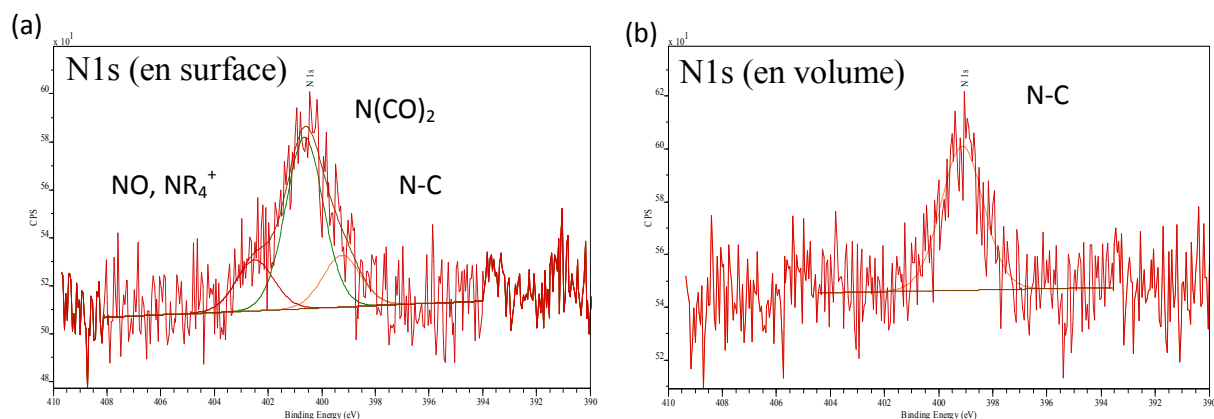


Figure III-37 : Spectres XPS haute résolution du pic d'azote N1s du film obtenu en mélange N₂/HMDSO/N₂O ($\tau = 10\text{ms}$)

III-3-4. Corrélation XPS et FTIR & discussions

En présence de protoxyde d'azote, la couche mince formée est un film inorganique composé d'une silice hydroxylée ($\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$) dont le rapport O/Si, mesuré par XPS, est toujours supérieur à 2. Cet excès d'oxygène (comparativement à SiO_2) s'explique par la présence de liaisons Si-OH visibles par spectroscopie d'absorption FTIR [149]. Notons que les rapports atomiques O/Si mesurés en volume (2.24 en entrée à 2.25 en sortie) correspondent à des valeurs couramment rencontrées dans les silices amorphes hydrogénées [131, 150, 151]. Par exemple, Aumaille *et al.* [131] ont obtenu, dans un mélange O₂ (90%) et HMDSO (10%) en réacteur RF hélicon, une couche inorganique dont la sur-stœchiométrie ($\text{SiO}_{2,3}$) est également attribuée à la présence de liaisons OH. La présence de ces groupements OH dans la couche est généralement associée à une mauvaise déshydrogénation du précurseur lors de la croissance.

Les mesures XPS ont révélé également la présence de liaisons liées aux contaminations carbonées ; néanmoins cette concentration est très faible en volume ($< 1.7\%$), et ces liaisons ne sont pas détectées en spectroscopie infrarouge en transmission. En se basant sur les travaux de Martin *et al.* [126] faisant suite à ceux d'Ojeda *et al.* [139] nous avons estimé la quantité d'hydrogène présent dans la couche. Partant du constat que l'atome de silicium n'apparaît que sous la configuration Si^{4+} en XPS, on en déduit que l'hydrogène n'est incorporé dans la couche qu'à travers les groupements hydroxyles. Le tétraèdre de base ne se décrit donc plus par la formule SiO_4 mais sous la forme $\text{SiO}_{4-n}(\text{OH})_n$ et la forme générique suivant $\text{SiO}_{2+0,5y}\text{H}_y$ et conduit à une sur-stœchiométrie lorsque $y > 0$. D'après nos résultats XPS, le rapport O/Si est de $2.24 \pm 0,01$ après abrasion ce qui correspond à une couche $\alpha\text{-SiO}_{2,24}\text{H}_{0,48}$, soit à une concentration d'hydrogène d'environ 13%. Cette valeur est typique de celles observées dans la littérature, généralement comprises entre 5 et 15 % [151].

Une caractéristique notable de ces couches est l'absence de liaisons azotées alors que la décharge est réalisée en atmosphère principale d'azote. En absence d'espèces oxydantes, nous avons observé que la couche formée est une couche organosiliciée riche en groupements amides, amines et alcool. Ceci est à relier à la plus forte réactivité de l'oxygène comparativement à l'azote. En présence d'espèces oxydantes, le processus d'oxydation assure une désorption très efficace des liaisons azotées et carbonées ; seules persistent comme impuretés les liaisons hydroxyles, incorporées par déshydrogénation. Notons que ces liaisons sont toujours observées dans le cas de dépôt à la pression

atmosphérique à température ambiante, aussi bien dans les DBDF générées dans l'air par Tatoulia *et al.* [50] que dans les DBDH obtenues en mélange $Ar/N_2/HMDSO/O_2$ par Van de Sanden *et al.* [152]. Les seuls films siliciés dépourvu de liaisons hydroxyles sont ceux obtenus après recuit ou en augmentant la température de dépôt.

Sur le plan structural, la décomposition spectrale des bandes IR a permis de mettre en évidence une structure "ordonnée" totalement inexistante dans la couche organique.

Nous allons maintenant nous appuyer sur des mesures de spectroscopie ellipsométrique et de nanoindentation afin de déterminer les propriétés structurales et optiques des couches déposées.

III-4. Etude des propriétés optiques des couches minces par ellipsométrie

L'ellipsométrie spectroscopique ex-situ est une méthode non destructive, non perturbatrice et non contaminante qui s'avère être un outil intéressant pour mesurer les épaisseurs ainsi que les propriétés optiques des couches minces (n , k , $gap...$). La modélisation des spectres optiques des films est fonction de la nature du film. Deux modèles ellipsométriques ont ainsi été utilisés (Cf. Chapitre II : II-3 et Annexe B) : (1) le formalisme de Forouhi-Bloomer (FB) utilisé aussi bien pour les couches organiques qu'inorganiques et (2) le modèle de Bruggeman (BEMA pour Bruggeman Effective Medium Approximation) exclusivement applicable aux couches inorganiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes basés sur le formalisme de FB. Ce modèle, du fait de ses bases quantiques, permet de déterminer, en plus des indices photoniques $n(eV)$ et $k(eV)$, des paramètres physiques de la couche, le gap de Forouhi $E_{g/FB}$ ou encore, A , paramètre de fit lié à la densité d'état, $B/2$, paramètre associé à la bande interdite entre liaisons liantes et anti-liantes et C , un paramètre de fit [100].

Les variations de n en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique, sont présentées pour différents temps de résidence sur la Figure III-38. Pour les films organosiliciés, l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation du temps de résidence, pour une énergie photonique donnée. Par exemple, à 632 nm (1.95 eV), l'indice varie de 1.512 à 1.498, avec l'augmentation du temps de résidence, soit des valeurs proches de l'indice d'un polymère et cohérentes avec celles de la littérature [153]. Cette diminution de l'indice optique est en accord avec d'une part la dissociation croissante de la molécule HMDSO avec l'augmentation du temps de résidence et d'autre part avec l'incorporation croissante de fonctions azotées. En effet, la littérature souligne que la présence de liaisons Si, SiH, et CH_x donne lieu à des indices optiques élevés [151, 154], alors qu'inversement, l'incorporation de NH se traduit par la diminution de l'indice [151, 155].

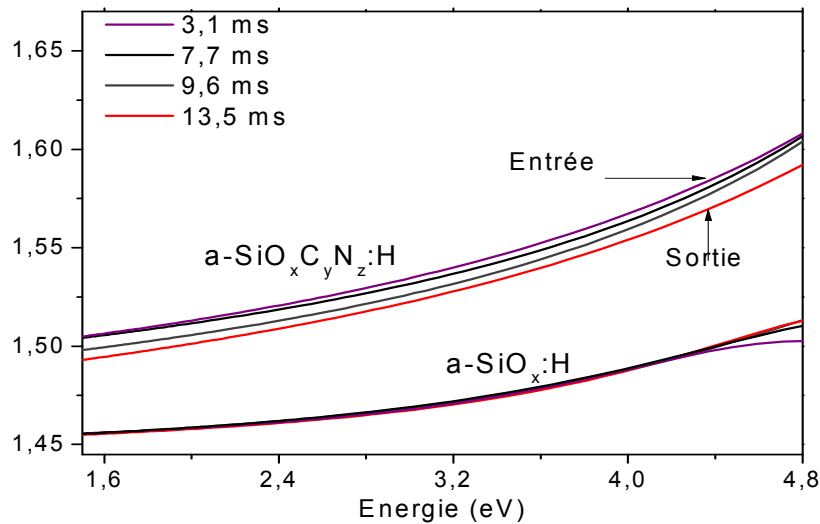


Figure III-38: Variation de l'indice de réfraction n en fonction de l'énergie du photon pour différents temps de résidence pour film $a-SiO_x C_y N_z :H$ et film $a-SiO_x :H$ (modèle de Forouhi-Bloomer)

Pour les films inorganiques, on note à 632 nm (1.95 eV), une très faible dérive de l'indice en fonction du temps de résidence (l'indice varie de 1.458 à 1.451), non visible sur la Figure III-38 du fait de l'échelle. Cette modification est à corrélérer à la physico-chimie de la couche $a-SiO_{2,2}:H$. En effet, nous avons mis en évidence, par spectroscopie IR et XPS, une diminution des ratios $\mathcal{R}(SiOH)$ et $\mathcal{R}(AS_2/AS_1)$, témoignant respectivement d'une diminution de la quantité de liaisons O-H et de l'augmentation de l'ordre dans la structure. On notera que les indices optiques du dépôt inorganique sont très proches des indices de la silice thermique (à 632 nm, $n=1.457$ pour la silice thermique).

La bande interdite constitue un autre paramètre crucial dans l'étude des propriétés optiques des films, dans la mesure où elle contrôle le seuil d'absorption des matériaux. Ce paramètre peut être déterminé à partir de la courbe de l'absorption $\alpha(eV)$. En général, pour un matériel amorphe, $\alpha(eV)$ a l'allure de la courbe présentée sur la Figure III-39.

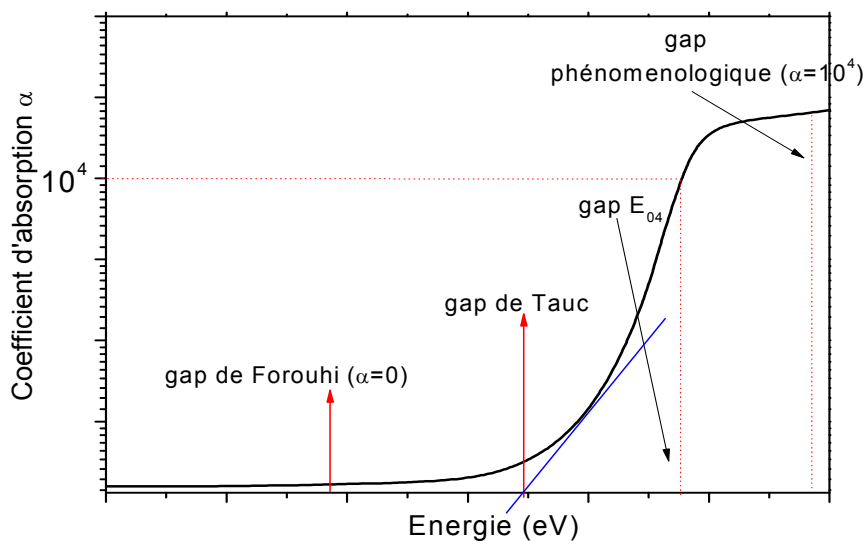


Figure III-39 : Variation typique du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie photonique – positionnement du gap de Forouhi, du gap de Tauc, du gap E_{04} et du gap phénoménologique

Pour déterminer la bande interdite dans les matériaux amorphes, diverses valeurs sont classiquement utilisées :

- la bande interdite E_{04} , qui correspond à l'énergie pour laquelle le coefficient d'absorption $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, utilisée historiquement pour déterminer le gap optique, car le plus proche du gap phénoménologique.
- la bande interdite de Tauc, qui est définie selon la relation $\alpha E = B(E - E_{g\text{tauc}})^2$ avec : E , l'énergie photonique ; $E_{g\text{tauc}}$, la valeur de la bande interdite de Tauc et B , le paramètre de fit).
- la bande interdite de Forouhi $E_{g/FB}$, qui correspond à l'énergie pour laquelle $\alpha = 0$.

Des différences importantes peuvent être observées entre ces différentes valeurs. Le modèle de Forouhi donnant les valeurs de gap les plus éloignées du gap phénoménologique (Figure III-39), elle peut être considérée comme inadéquate suivant la nature de la couche étudiée. Cependant, dans la mesure où les trois valeurs de bandes suivent les mêmes tendances, l'étude de l'évolution du gap de Forouhi renseigne donc sur l'évolution des pièges optiques présents au sein de la couche.

La Figure III-40 présente l'évolution du gap optique de Forouhi en fonction du temps de résidence, dans le cas des couches organiques et inorganiques.

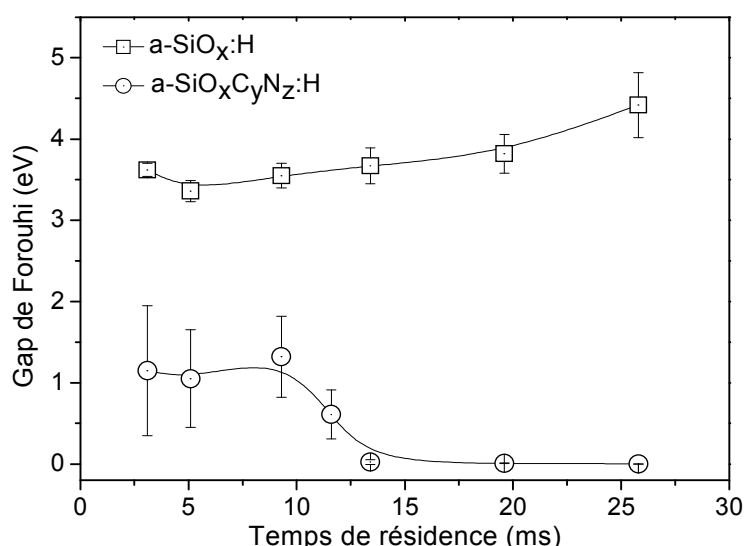


Figure III-40 : Variation du gap de Forouhi E_g en fonction du temps de résidence pour des films $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ et $a\text{-SiO}_xC_yN_z\text{:H}$

Concernant la couche organique, nous observons des gaps proches de 1 eV en entrée du dépôt qui diminue brusquement lorsqu'on se rapproche de la sortie (vers 10 ms) pour atteindre des valeurs quasi nulles en sortie. Plus que la valeur de ce gap, qui témoigne de la limite du modèle FB, la tendance décroissante du gap suggère une incorporation croissante avec le temps de résidence de pièges optiques dans la bande interdite. En effet, l'origine de ces pertes optiques concorde avec l'augmentation des liaisons doubles $C=N$ et $N=H$ observées par IR. Ces "liaisons doubles" sont susceptibles de perturber le réseau [156] et donc de dégrader le gap optique (Figure III-41).

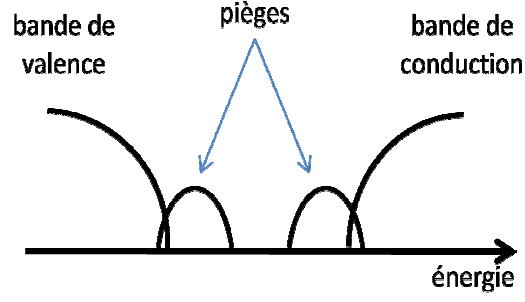


Figure III-41 : Distribution de la densité d'états dans une structure amorphe

Pour la couche inorganique, nous obtenons des gaps de Forouhi croissants de 3.5 à 4.5 eV, ce qui appuie l'hypothèse d'une diminution des défauts dans la bande interdite avec l'augmentation du temps de résidence.

Nous nous sommes ensuite basés sur le formalisme de Bruggeman, applicable exclusivement aux couches de type a-SiO_x:H. L'intérêt de ce modèle réside dans le fait qu'il renseigne sur la proportion des inclusions (% vide et % matériau carboné) introduites dans la couche matricielle a-SiO₂. Dans un premier temps, le film a été considéré comme un mélange à 2 composantes : l'étude physico-chimique dévoilant un matériau proche de la silice, nous avons choisi la silice a-SiO₂ comme matrice (indice de réfraction) égale à 1.46 à 632 nm); ensuite, la couche n'étant pas totalement dense, nous avons incorporé des inclusions de vide (indice de réfraction égal à 1), ces inclusions pouvant accessoirement rendre compte des défauts occasionnés par la présence de OH. Ce modèle simple à 2 composantes n'a pas permis de simuler proprement les mesures ellipsométriques. En conséquence, et comme l'analyse XPS montre tout de même une faible proportion de carbone présent en volume (autour de 1.6%), des inclusions d'un matériau carboné ont aussi été considérées dans le modèle BEMA. Nous avons estimé que ces inclusions devaient être d'une nature proche du matériau déposé en absence de gaz oxydant. Ainsi, les caractéristiques optiques de ces inclusions sont le résultat d'une modélisation (n,k) de la couche organique à l'aide du modèle FB. Ce matériau "HMDSO" a donc un indice de réfraction égal à 1.512 à 632 nm.

On obtient ainsi les équations suivantes :

$$0 = f_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2 - n^2}{n_{SiO_2}^2 + 2n^2} + f_{HMDSO} \frac{n_{HMDSO}^2 - n^2}{n_{HMDSO}^2 + 2n^2} + f_{Vide} \frac{n_{Vide}^2 - n^2}{n_{Vide}^2 + 2n^2} \quad \text{Équation III-11}$$

$$\text{avec } f_{SiO_2} + f_{HMDSO} + f_{Vide} = 1 \quad \text{Équation III-12}$$

et f_{SiO_2} : fraction volumique de SiO₂ (%), f_{HMDSO} : fraction volumique de HMDSO (%), f_{Vide} : fraction volumique de vide(%).

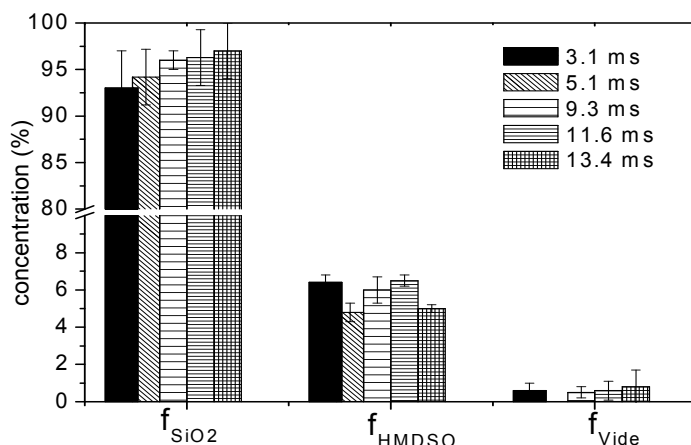


Figure III-42 : Etude par ellipsométrie spectroscopique du film $\alpha-SiO_x:H$ - variation de la concentration de $\alpha-SiO_2$, HMDSO et de vide, déterminés par BEMA en fonction du temps de résidence

Le modèle BEMA permet ainsi de déterminer les concentrations relatives en volume f_{SiO_2} , f_{HMDSO} et f_{Vide} . La Figure III-42 montre que la proportion de vide est très faible ($< 1\%$) quelque soit le temps de résidence. La proportion de HMDSO est d'environ 5.5% et celle de SiO_2 passe de 93% en entrée de décharge à 97% en sortie.

En première analyse, cette mesure est en accord avec les analyses physicochimiques de la couche montrant que la couche est proche d'une silice dont la quantité de défauts décroît de l'entrée vers la sortie de décharge.

La proportion de HMDSO peut de prime abord paraître relativement élevée (autour de 5%) compte tenu du fait que les analyses XPS et IR indiquaient un matériau très proche de la silice. Ceci étant, dans ce modèle ellipsométrique, HMDSO représente un matériau de composition identique au matériau organique déposé en $N_2/HMDSO$. Dans ce matériau, la concentration de carbone varie de 33% en entrée de décharge à 35% en sortie de décharge, et celle d'azote de 5% en entrée à 15% en sortie. Ainsi, une fraction volumique du matériau "HMDSO" de 5% simule en fait une proportion de carbone voisine de 1.7% et une proportion d'azote comprise entre 0.3 et 0.7%. Ces estimations sont donc en très bon accord avec les mesures XPS, ce qui justifie le modèle BEMA utilisé, et confirme le caractère très voisin de la silice du matériau déposé en $N_2/HMDSO/N_2O$.

L'ensemble des analyses réalisées jusqu'alors sont en bonne adéquation avec des mesures de densités réalisées par pesées par microbalance [157]. En effet, le film organique possède une densité très faible, de l'ordre de 1.5, typique pour un polymère organosilicié [158]. Le film d'oxyde de silicium, a, quant à lui, une densité de 2.2, proche de celle de la silice thermique [159].

III-5. Etude des propriétés mécaniques par nanoindentation

Les propriétés mécaniques sont un paramètre fondamental dans l'utilisation des films. Ces propriétés sont fonction de la nature des dépôts et de la présence de défauts en volume. Une mesure de la dureté à l'échelle nanométrique a été réalisée avec un microscope à force atomique (AFM) couplé à un dispositif de nanoindentation muni d'un indenteur de type Vickers. Afin de s'affranchir de l'influence du substrat sur la mesure, nous avons choisi l'enfoncement de la pointe inférieur à 10

fois l'épaisseur de la couche étudiée. Pour ce faire les épaisseurs ont été choisies supérieures à 500 et 150 nm respectivement pour la couche organique et inorganique.

Dans la mesure où la morphologie dépend peu du temps de résidence, nous ne présentons que les imageries AFM correspondant au temps de résidence 13 ms, même si nous avons suivi l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de résidence.

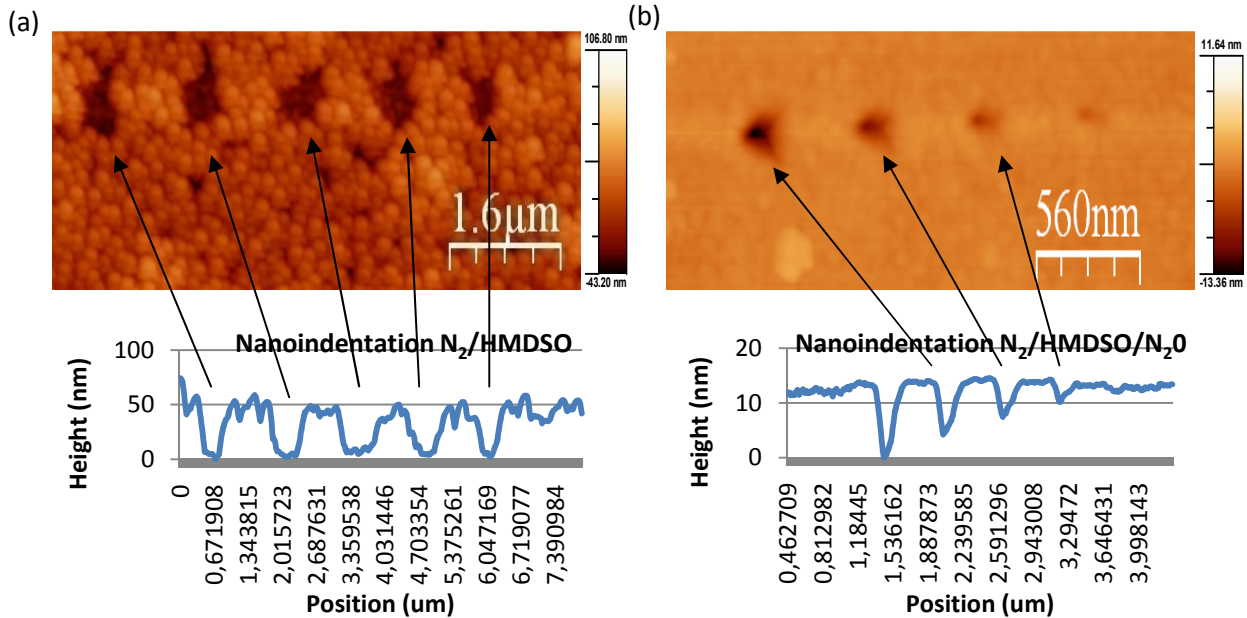


Figure III-43 : Résultats de nanoindentation AFM obtenus sur wafer de silicium pour $\tau_{rés} = 13$ ms en mélange (a) $N_2/HMDSO$ et (b) $N_2/HMDSO/N_2O$

La Figure III-43 présente les 5 empreintes laissées par 5 forces différentes appliquées au nanoindenteur sur les deux types de films déposés. Sur le film inorganique (Figure III-43b), l'image révèle des empreintes aux contours nets sans bourrelets (pile-up), et l'analyse de la courbe force-déplacement pour deux positions donne une dureté H de l'ordre de 5 GPa et une déformation élastique E égale à 53.3 GPa. Concernant le film organique (Figure III-43(a)), la topographie des empreintes est beaucoup plus chaotique. Une étude en fonction du temps de résidence révèle, de plus, une dégradation des propriétés mécaniques à mesure que l'on se rapproche de la sortie. En effet, dureté et déformation élastique sont respectivement de 0.37 GPa et 9.8 GPa en entrée, et de 0.24 GPa et 8.2 GPa en sortie.

Ces valeurs sont comparables à celles qui peuvent être trouvées dans la littérature [132]. Néanmoins dans certains, il est également possible de trouver des valeurs plus élevées. C'est par exemple le cas de Granier *et al.* [160] qui obtiennent des duretés de 8 GPa, ce qui est proche de la silice thermique. En effet, alors que les revêtements $a-SiO_x$ et $a-SiC$ peuvent avoir des duretés très élevées [161, 162], les films hydrogénés $a-SiO_x:H$, $a-SiO_xC_y:H$ et $a-SiO_xC_yN_z:H$ voient leurs duretés et propriétés mécaniques altérées par la présence d'hydrogène [163], ce dernier provoquant la relaxation des contraintes du réseau amorphe. De même, Fracassi *et al.* [164] ont montré que la présence de groupements organiques $Si(CH_3)_x$ et silanols $Si-OH$ provoquent la diminution des points de réticulation et de la compacité du réseau amorphe.

Concernant les films organiques, Trunec *et al.* [48] obtiennent des micro-duretés de l'ordre de 0.5 GPa cohérentes avec nos observations. On relèvera que ces mêmes auteurs montrent une amélioration de la dureté du film polymère à 3.4 GPa suite à augmentation de la température du substrat à 60° C lors du dépôt [132].

III-6. Etude de l'influence du recuit thermique

L'étude de l'effet du recuit thermique permet d'une part de classer les "liaisons" en fonction de leurs tenues en température et d'autre part d'étudier son influence sur les propriétés physico-chimiques et ellipsométriques du matériau.

L'amélioration des propriétés structurales des couches minces par chauffage du substrat est bien connue. Par exemple, Sira *et al.* [165] l'ont mis en évidence sur un film a-SiO₂ déposé sur un substrat polymérique pour des températures variant entre 60° et 120°. Ils ont ainsi observé une amélioration des propriétés mécaniques, passant ainsi d'une dureté initiale de 0.5 GPa à 4.2 GPa à 120°C. Schmidt-Szalowski *et al.* [13] ont pour leur part étudié l'influence d'un substrat chauffé par des mesures des propriétés mécaniques. Ils ont ainsi comparé, en fonction de la température du substrat, des dépôts obtenus par décharge filamentaire de Ar/HMDSO et de N₂/HMDSO avec ou sans espèces oxydantes. Leurs travaux ont mis en évidence que les dépôts réalisés pour des températures comprises entre 200 et 300°C étaient plus durs et plus denses que ceux réalisés à 25°C [12].

L'influence du recuit thermique sur les films organosiliciés et inorganiques, est aussi bien documentée [132, 166]. A titre d'exemple, Van de Sanden *et al.* [166] ont étudiés l'influence du recuit thermique sous vide d'une couche polymère de type a-SiC_xH_yO_z pour des températures variant de 100°C à 300°C. Cette étude a mis en évidence la stabilité des liaisons méthyles, ainsi que la diminution de la quantité d'eau et de groupes silanols inclus dans la couche pour les températures les plus élevées.

D'autres auteurs, comme Janoca *et al.* [167], ont montré la présence d'une phase de silicium dans le matériau au cours de recuit à haute température (T>900 °C), pour expliquer le caractère sous-stœchiométrique de ce type de dépôts.

Afin d'observer l'effet physico-chimique et structural lors du recuit thermique sur les films organiques et inorganiques, nous avons recuit des échantillons réalisés en conditions standards à diverses températures sous atmosphère non contrôlée. Chaque échantillon déposé a donc été obtenu suivant les conditions expérimentales précédemment citées en début de chapitre.

III-6-1. Influence du recuit thermique sur les films organiques

La Figure III-44 présente les spectres IR des films organiques après des recuits de 2 heures, dans l'air, à différentes températures (100, 150, 200, 250, 300, 400 et 800°C).

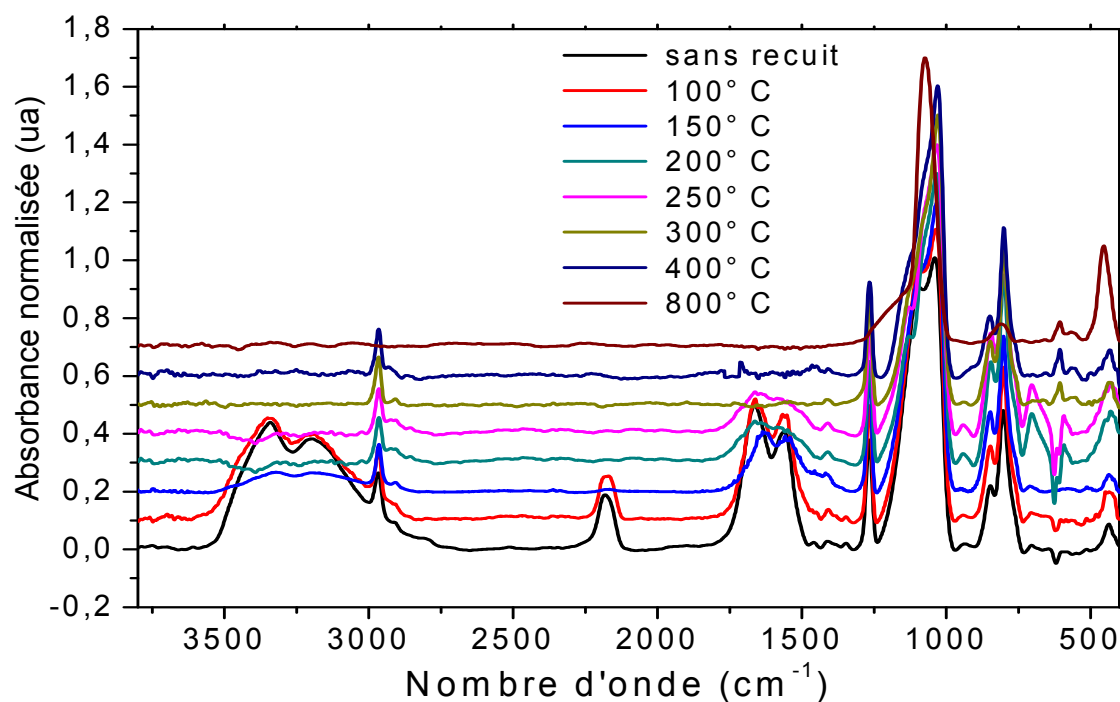


Figure III-44 : Spectres d'absorption FTIR des films déposés sur silicium en mélange $N_2/HMDSO/N_2O$, en fonction de la température de recuit thermique et normalisés par rapport au pic principal

Des modifications de plus en plus prononcées apparaissent avec l'augmentation de la température de recuit.

Afin de mieux appréhender ces modifications, nous avons tracé sur la Figure III-45 l'influence de la température sur l'intensité des principales bandes observées par IR.

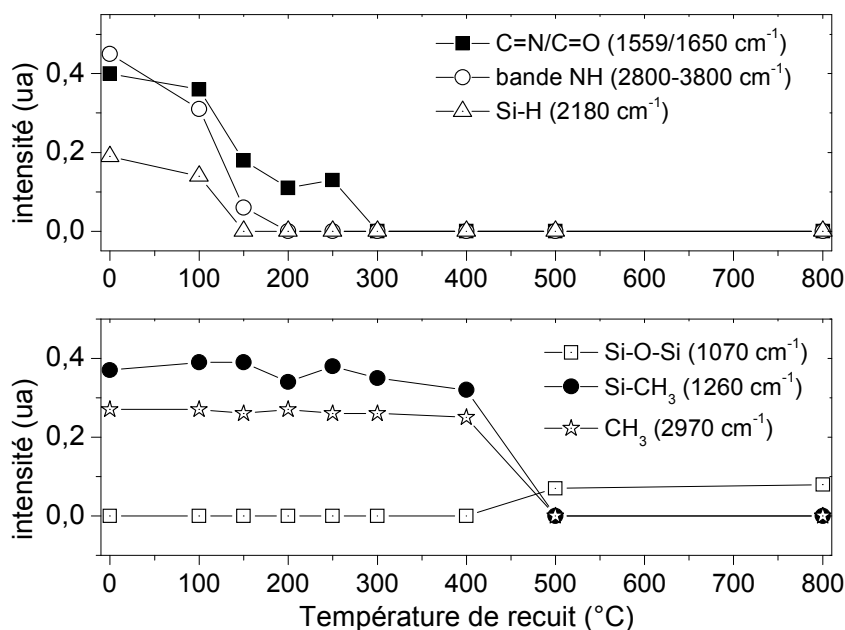


Figure III-45 : Etude en fonction de la température de recuit thermique - Evolution des aires des pics IR en fonction de la température de recuit

Les premières modifications sont observées dès 100°C, avec la diminution des doubles liaisons C=N et C=O, de la large bande des NH (ω_6 , ω_7 , ω_8) et de la liaison SiH. Ces pics disparaissent même entièrement pour des températures supérieures à 300°C. Il est remarquable que ces liaisons affectées par les "faibles" températures de recuit correspondent aux vibrations issues non pas de la dissociation directe de la molécule HMDSO, mais de réactions secondaires. A contrario, les liaisons méthyles ne sont pas affectées par ces "faibles" températures. Ces observations sont donc cohérentes avec les travaux de Van de Sanden *et al.* [166].

Les liaisons Si-CH_x ne sont pas non plus affectées par des températures inférieures à 400°C. Au-delà de cette température les liaisons carbonées disparaissent rapidement entre 400 et 500°C. La couche organique laisse alors place à une couche entièrement inorganique. Une attention particulière a été portée à l'étude du pic principal situé autour de 1050 cm⁻¹. La Figure III-46 présente les bandes IR situées entre 700 et 1350 cm⁻¹ normalisées par rapport au pic principal (1030 – 1070 cm⁻¹), avant et après recuit à 300 et à 800°C. Comme discuté précédemment, le recuit à 300°C n'affecte pas le double pic à 800cm⁻¹ et 840 cm⁻¹ ni le pic à 1265cm⁻¹ attribués aux groupements méthyles dans Si-(CH₃)_x. En revanche, l'épaule à 1100 cm⁻¹, associé au pic Si-O-C, diminue considérablement, au profit du pic centré à 1030 cm⁻¹. Après chauffage à 800°C, la forme du pic principal suggère une couche parfaitement inorganique avec une largeur à mi-hauteur de 72 cm⁻¹. On notera, que cette valeur est légèrement supérieure à celle de la silice thermique pour laquelle cette grandeur est de l'ordre de 65 cm⁻¹ [141].

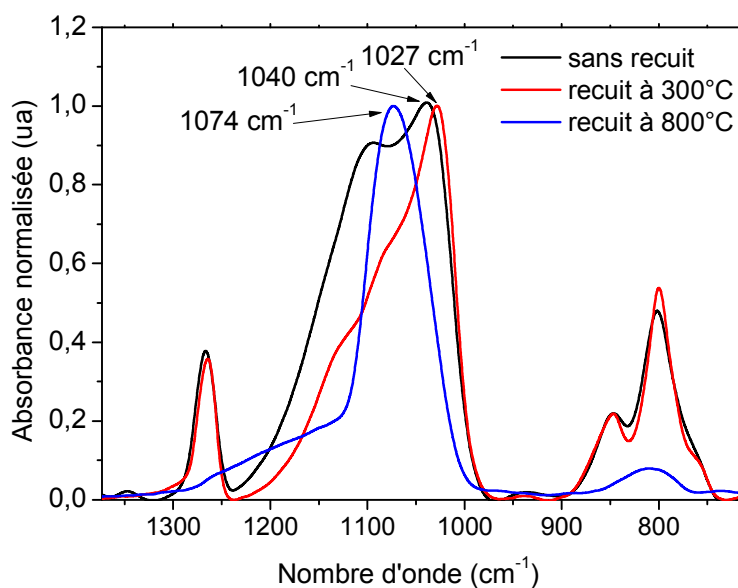


Figure III-46 : Etude en fonction de la température de recuit thermique - Evolution des aires des pics IR en fonction de la température de recuit

III-6-2. Influence du recuit thermique sur les films inorganiques

De la même manière, des recuits thermiques des films amorphes a-SiO_{2,2}:H ont été réalisés, entre 80°C et 800°C pendant 2 heures, en atmosphère non contrôlée (Figure III-47).

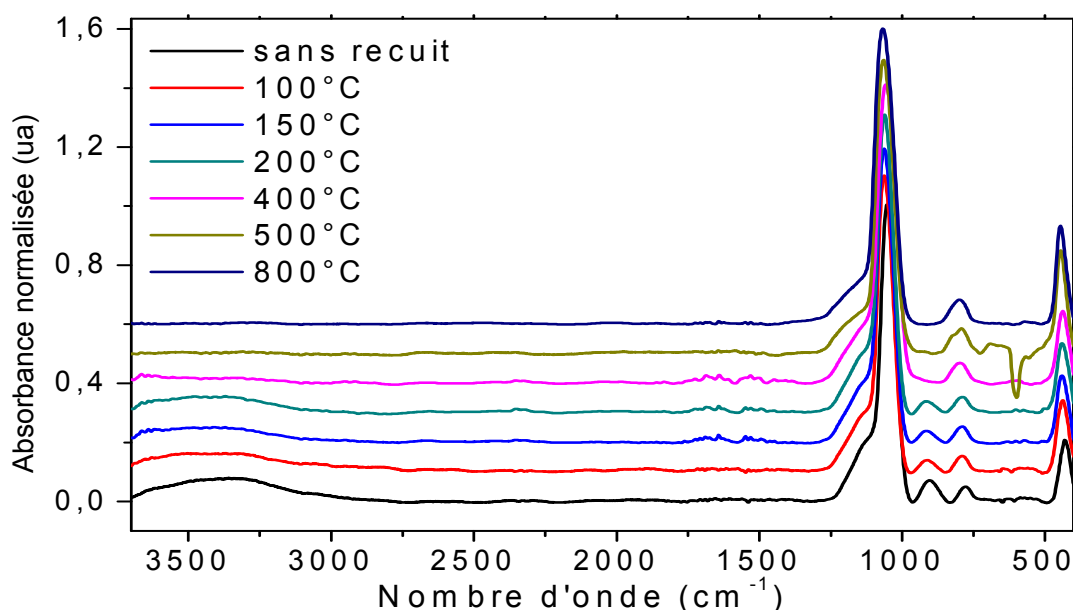


Figure III-47 : Spectres d'absorption FTIR des films déposés sur silicium en mélange N₂/HMDSO/N₂O, en fonction de la température de recuit thermique et normalisés par rapport au pic principal

Les premières modifications nettes observées par IR (Figure III-48) apparaissent pour des températures élevées, voisines de 400°C, avec la quasi-disparition du pic situé à 875 cm⁻¹, attribué à la vibration $\delta(\text{Si-OH})$, et la forte diminution de l'intensité de la bande large située entre 2800 et 3800 cm⁻¹ (H₂O, Si-OH liés, Si-OH non liés).

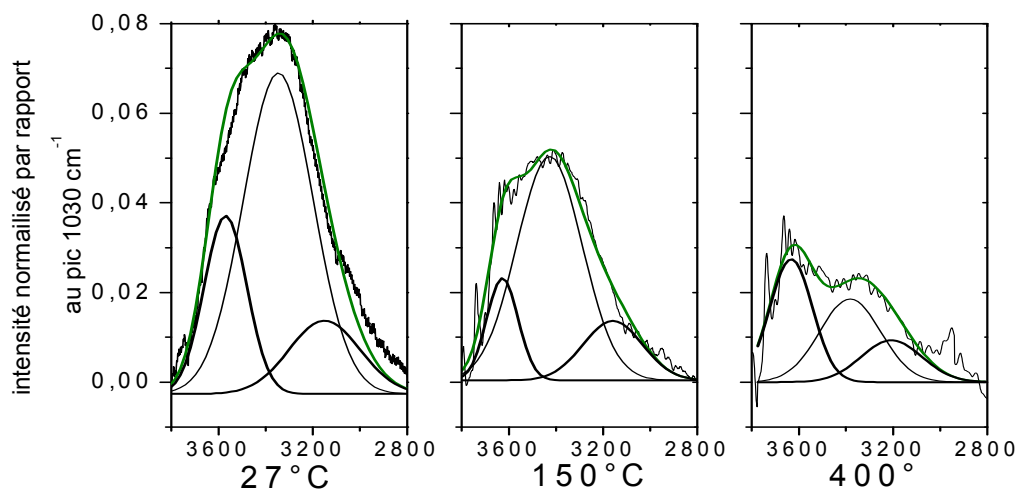


Figure III-48 : Influence de la température de recuit (27°, 150°, 400° C) sur la bande spectrale 2800-3800 cm⁻¹

Ceci est synthétisé sur la courbe de la Figure III-49 représentant l'aire de cette large bande attribuée aux liaisons hydroxyles divisée par l'aire du pic principale situé autour de 1070 cm⁻¹. Au-delà de 500°C, les liaisons hydroxyles disparaissent totalement. La Figure III-48 nous permet de suivre plus précisément les modifications de cette large bande pour une température de recuit de 150°C et de 400°C, donc avant qu'elle ne disparaisse. Les modifications les plus importantes concernent les pics associés aux groupements Si-OH liés (autour de 3400 cm⁻¹) et Si-OH libres (3600 cm⁻¹) dans le volume du matériau. On constate ainsi que, dès 150°C, la concentration des groupements silanols décroît, en

accord avec les observations de Van de Sanden [166]. Pour une température de l'ordre de 400°C, il persiste une faible contribution des liaisons Si-OH, qui disparaît ensuite au-delà.

Le processus susceptible d'être responsable de cette disparition des liaisons –OH est bien connu. Il s'agit de la condensation [168, 169] qui consiste en une réaction entre deux silanols libérant des molécules d'eau :



Une étude précise du pic principal met en évidence, quant à elle, une légère mais significative augmentation de la largeur à mi-hauteur avec la température (Figure III-49). Ainsi, la largeur à mi-hauteur, initialement égale à 65 cm⁻¹ croît jusqu'à 74 cm⁻¹ et 78 cm⁻¹ après recuit, respectivement à 400 et à 800°C. Cette élargissement du mode AS₁ indique une plus large dispersion des angles des liaisons Si-O-Si dans les films recuits [170], probablement dû au fait que la réaction de condensation donne lieu à la formation de ponts Si-O-Si à fortes contraintes.

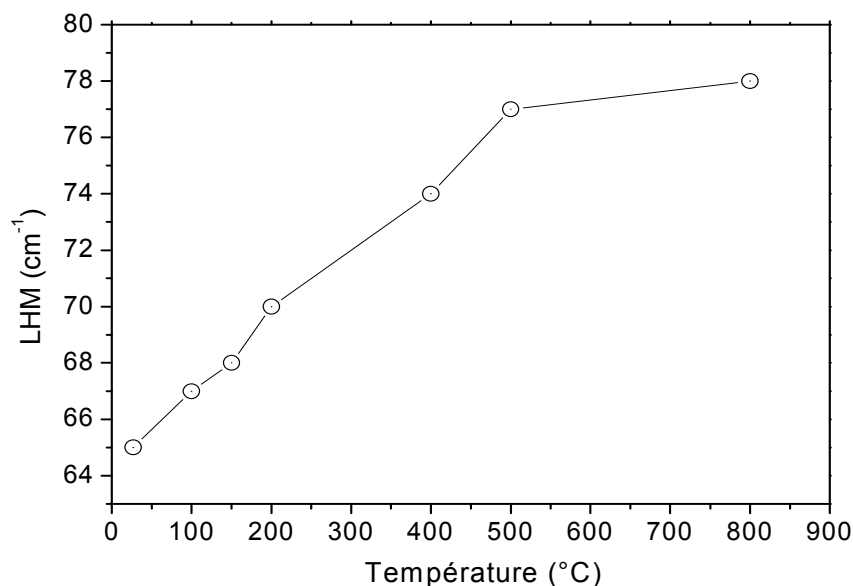


Figure III-49: largeur à mi-hauteur (LMH) du pic principal Si-O-Si, en fonction de la température de recuit thermique

Si on se concentre sur l'évolution des ratios $\mathcal{R}(\text{AS}_2/\text{AS}_1)$ et $\mathcal{R}(\text{SiOH}/\text{AS}_1)$, on constate des diminutions importantes (Figure III-50). Ces évolutions suggèrent, d'une part, une diminution du désordre au niveau de la structure et, d'autre part, une réduction de la quantité de liaisons OH, qui est totale pour des températures supérieures à 400°C.

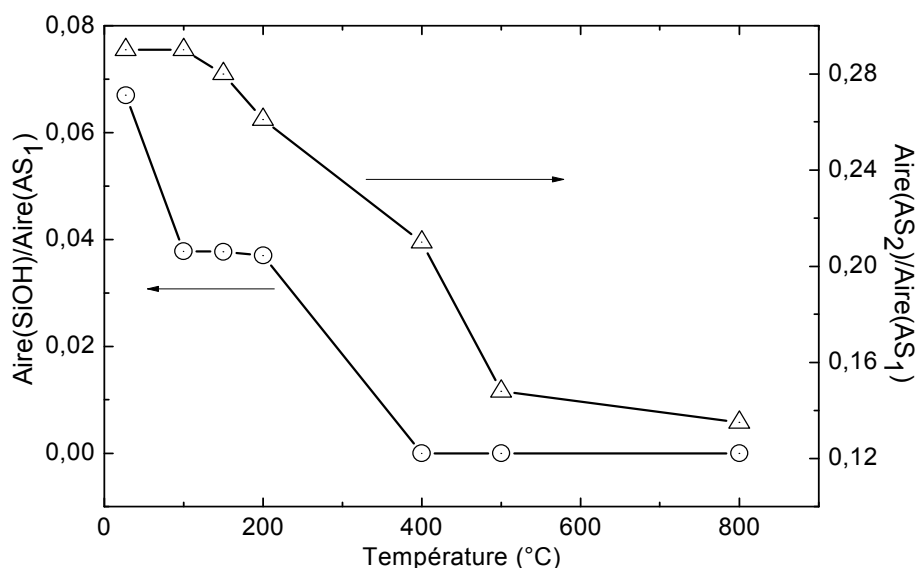


Figure III-50: Rapport $\text{Aire(AS}_2\text{)}/\text{Aire(AS}_1\text{)}$ (o) et $\text{Aire(Si-OH)}/\text{Aire(AS}_1\text{)}$ (Δ) en fonction de la température de recuit thermique

III-6-3. Influence du recuit thermique sur les paramètres ellipsométriques

a) Effet du recuit thermique sur l'épaisseur des couches

La Figure III-51 présente l'évolution de l'épaisseur des dépôts organiques et inorganiques mesurées aux centres des échantillons ($\tau=13$ ms), en utilisant le modèle de FB.

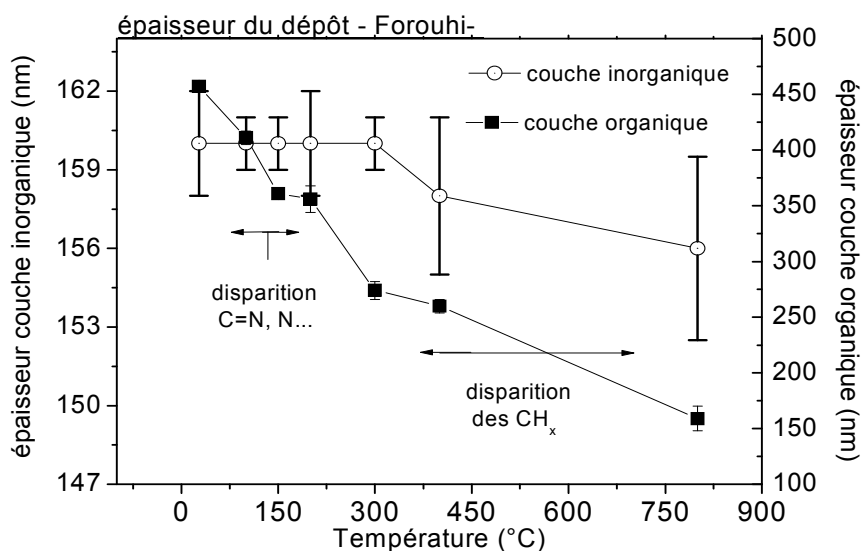


Figure III-51 : Evolution de l'épaisseur des couches organique et inorganique en fonction de la température de recuit.

Dans le cas de la couche organique, on peut noter une très forte diminution de l'épaisseur du dépôt, passant d'une épaisseur initiale de 458 nm, à des épaisseurs de 358 et 158 nm suite à des recuits à respectivement 150°C et 800°C. Cette évolution confirme les très importantes modifications structurales de la couche organosiliciée, avec, dans un premier temps, la désorption des liaisons faibles (C=N, NH...), puis la disparition des liaisons méthyles. Au contraire, l'épaisseur de la couche

inorganique n'est que faiblement influencée par le recuit thermique, qui ne montre d'effet qu'au-delà de 300°C : la couche $a-SiO_{2.2}:H$ est thermiquement beaucoup plus stable.

b) Effet du recuit thermique sur le gap de Forouhi $E_{g/FB}$ et sur l'indice de réfraction n (eV)

- Etude sur la couche organique déposée en $N_2/HMDSO$

La Figure III-52 présente l'évolution de l'indice de réfraction n (eV) et du gap $E_{g/FB}$ en fonction de la température de recuit de la couche organique, mesurés aux centres des échantillons ($\tau=13$ ms).

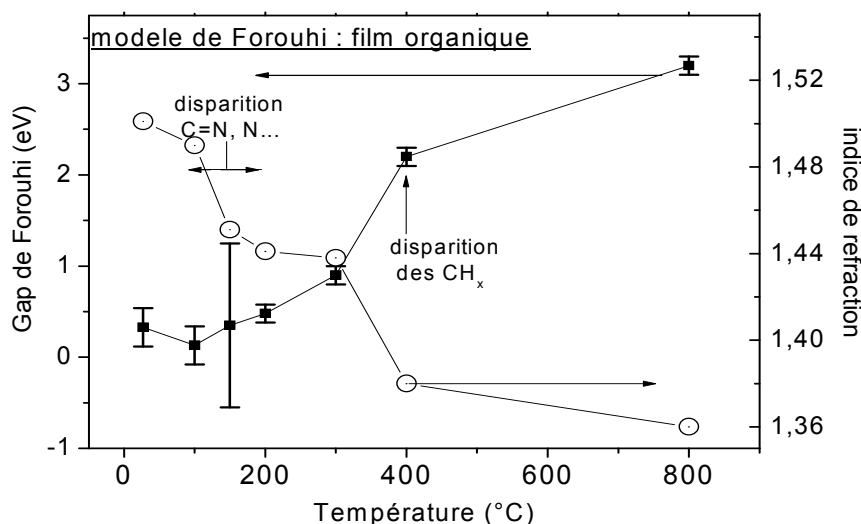


Figure III-52 : Evolution du Gap de Forouhi (■) et de l'indice de réfraction à 632 nm (○) en fonction de la température de recuit du film organique. Les mesures sont faites au centre des échantillons ($\tau=13$ ms)

On constate une croissance du gap $E_{g/FB}$ ainsi qu'une forte décroissance des indices de réfractons avec l'augmentation de la température de recuit.

En corrélant les résultats d'ellipsométrie à ceux obtenus par FTIR, on peut mettre en lumière que la désorption totale des liaisons issues de réactions secondaires ($N=H$, $C=O$, $Si-H$ etc.) obtenue pour des températures de recuit de l'ordre de 200-300°C, se traduit par une augmentation du gap initialement de 0.8 eV, jusqu'à 2.2 eV à 300 °C et une diminution de l'indice de 1.52 à 1.44. Ces couches de type $a-SiO_xC_y:H$ présentent donc des indices légèrement inférieurs à celles des couches trouvées dans la littérature, typiquement comprises entre 1.45 et 1.52 [151]. Au-delà de 400°C, les variations du gap (qui atteint 3.2 eV à 800°C) et de l'indice (qui chute jusqu'à 1.36) sont à relier à la disparition des liaisons méthyles. Afin de pouvoir interpréter ces valeurs, nous avons choisi d'appliquer le modèle BEMA à 3 composantes (matrice SiO_2 , inclusions "HMDSO", inclusions de vide) pour simuler les courbes ellipsométriques dans le cas de la couche recuite à 800°C. Dans ce cas, la fraction volumique de "HMDSO" serait nulle, le pourcentage de SiO_2 supérieur à 93%, et celui de vide d'environ 7%. Ainsi, la valeur faible de l'indice obtenu à 800°C indique que le recuit ne permet pas un réarrangement complet de la couche, des pores restant vacant suite à la disparition des méthyles.

- Etude sur la couche inorganique déposée en $N_2/HMDSO/N_2O$

Une étude ellipsométrique similaire a également été réalisée pour les couches inorganiques avant et après recuit thermique. La Figure III-53 montre l'évolution des grandeurs optiques mesurées.

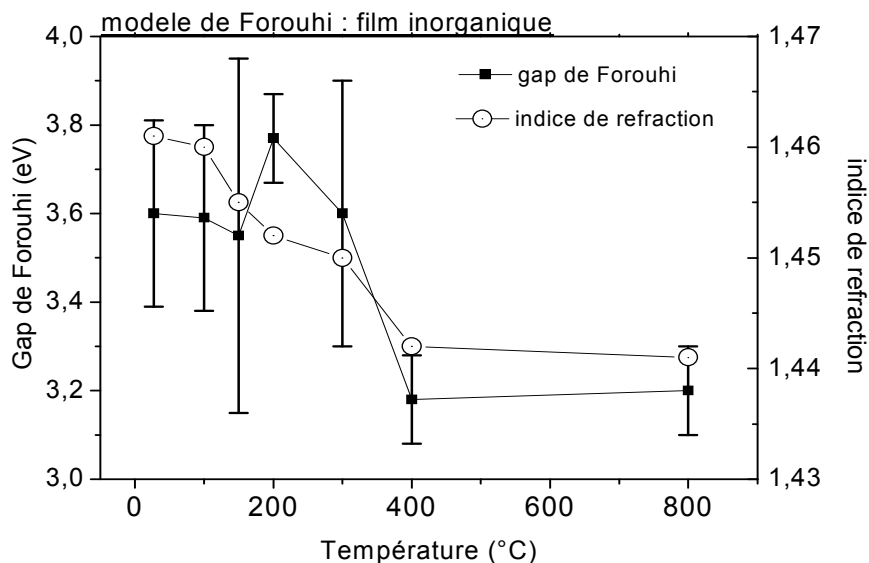


Figure III-53 : Evolution du Gap de Forouhi et de l'indice de réfraction à 632 nm en fonction de la température de recuit du film inorganique. Les mesures sont faites au centre des échantillons ($\tau=13$ ms)

L'indice de réfraction à 632 nm décroît graduellement de 1.46 avant recuit, jusqu'à une valeur proche de 1.44 après un recuit à 400°C, valeur ne changeant alors plus même pour des températures plus élevées. Le gap de Forouhi, quant à lui, subit une variation importante entre 300 et 400 °C, passant ainsi d'environ 3.6 eV en-dessous de 300°C à 3.2 eV au-delà de 400°C.

Le modèle BEMA à 3 composantes a été appliqué afin de quantifier les proportions d'inclusions de HMDSO et de vide en fonction des différentes étapes du recuit.

L'évolution des pourcentages de HMDSO, de vide et de SiO₂ dans le film inorganique, représentée sur la Figure III-54, montre la disparition totale des inclusions de HMDSO dès 200°C, et parallèlement l'apparition d'inclusions de vide. Au-delà de 300°C, la quantité de vide augmente encore, atteignant des valeurs proches de 6%.

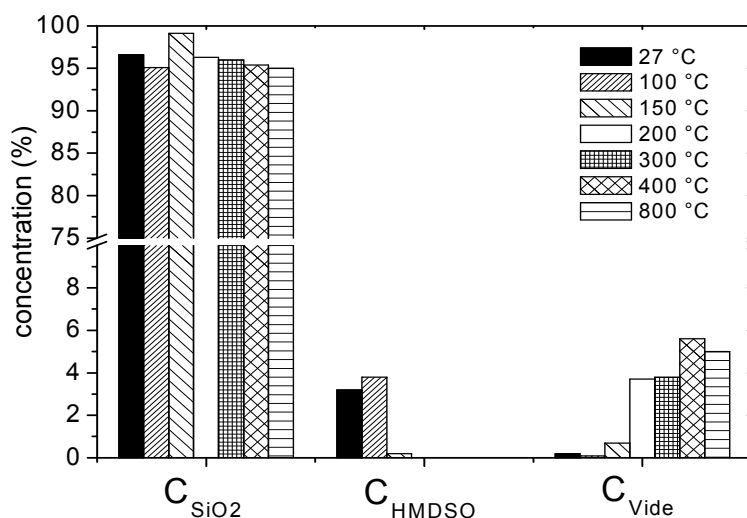


Figure III-54 : Etude par ellipsométrie spectroscopique du film α - $SiO_x:H$ - variation des % de vide, HMDSO et de α - SiO_2 déterminés par BEMA en fonction de la température de recuit

Si les évolutions observées jusqu'à 200°C peuvent s'expliquer par la disparition des quelques groupements carbonés encore présents dans le film avant recuit, cette explication ne prévaut plus pour des températures plus élevées, le carbone ayant a priori d'ores et déjà complètement disparu (fraction de HMDSO proche de 0%). Ainsi, pour des températures plus élevées, la formation de pores dans la structure est à relier à la disparition des liaisons hydroxyles par condensation, telle qu'observée par analyse IR. Cette formation de pores est représentée de manière schématique sur la Figure III-55.

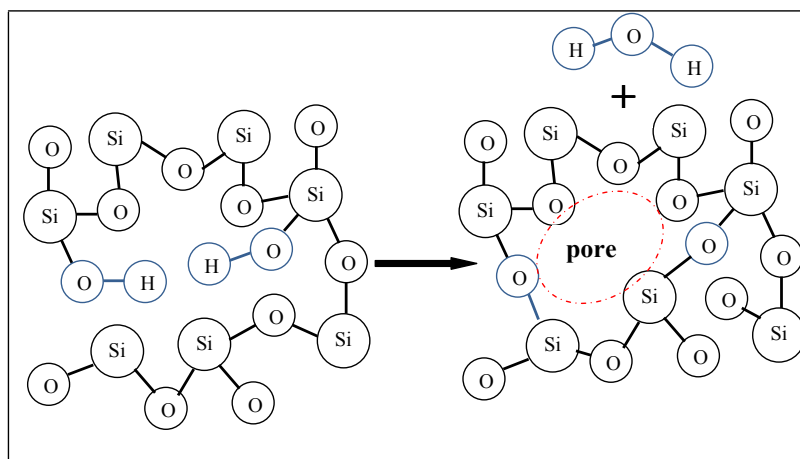


Figure III-55 : Modèle schématique de formation d'un pore après désorption de H_2O par condensation

Ce phénomène est à corrélérer à l'élargissement du pic d'élongation de la liaison Si-O-Si discuté préalablement.

Dans l'avenir, il serait intéressant d'étudier l'évolution structurale des dépôts en fonction de la profondeur à l'aide d'outils de diagnostics comme l'XPS ou le SIMS dynamique. Ces analyses renseigneraient sur l'évolution chimique précise en fonction de la profondeur et permettraient probablement une interprétation plus approfondie des résultats obtenus.

III-7. Discussion et conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre nous permet de mieux comprendre l'influence de la nature des espèces en phase gazeuse sur les espèces présentes dans la phase solide, ainsi que de mieux connaître la physico-chimie, la morphologie, la structure, les propriétés optiques et mécaniques des couches minces élaborées par DTPA.

L'étude de la phase plasmagène par spectroscopie d'émission suggère le rôle important du métastable $N_2(A_3\Sigma_u^+)$ dans la cinétique chimique. Dans le mélange N_2 /HMDSO, la détection des émissions N_2 HIR est une preuve de la présence des métastables. Les émissions liées aux CN doivent, quant à elles, être corrélée à la dissociation croissante de l'HMDSO avec l'augmentation du temps de résidence. Les travaux de modélisation réalisés par Ségur *et al.* [29] ont montré que la concentration molécules d'azote dans l'état métastable $N_2(A_3\Sigma_u^+)$ est 10^5 fois plus élevée que celle des électrons. De plus, l'énergie moyenne de 6.3 eV des $N_2(A_3\Sigma_u^+)$ est plus importante que l'énergie moyenne des

électrons (4 eV). Il est donc raisonnable de considérer que l'azote dans l'état N₂(A₃Σ_u⁺) est le principal acteur de la dissociation des molécules de HMDSO. Cette hypothèse est confortée par le fait que l'énergie moyenne de N₂(A₃Σ_u⁺) est suffisante pour rompre les liaisons C-H (3.5 eV) et Si-C (4.7 eV). En revanche, l'énergie de ces métastables est insuffisante pour ioniser de façon importante la molécule de HMDSO, ce processus nécessitant plus de 10 eV.

Dans le mélange N₂/HMDSO/N₂O, la disparition des émissions HIR, corrélée à l'apparition des émissions du système NOγ, montre que le métastable N₂(A₃Σ_u⁺) participe à la dissociation du N₂O, ainsi qu'à l'excitation du NO.

L'étude de la phase solide a mis en évidence qu'il est possible de modifier drastiquement la composition chimique des dépôts en ajoutant ou non du N₂O dans un mélange N₂/HMDSO.

Ainsi, les dépôts obtenus sans introduction de gaz oxydant dans la phase plasmagène sont des polymères plasma de formule a-SiO_xC_yN_z:H. Les analyses XPS de ce dépôt montrent une variation de composition chimique entre l'entrée et la sortie de la décharge. L'analyse infrarouge de la couche appuie ces observations, montrant, elles aussi, des variations en fonction de la position par rapport à l'entrée de la décharge. Ces changements de structure sont attribués à la coexistence de deux mécanismes cinétiques différents. D'une part, on observe une consommation de la molécule HMDSO, qui conduit à une diminution de la fréquence des fonctions Si-O et Si-C directement issues de la molécule initiale. D'autre part, on observe une augmentation des fonctions azotées et des fonctions issues de réactions secondaires, amplifiée par la faible désorption à pression atmosphérique des espèces volatiles.

Dans le cas d'une forte concentration de N₂O dans le gaz, le dépôt obtenu est de type silice hydrogénée (a-SiO_{2,24}H_{0,48}). Les caractérisations physico-chimiques par XPS ont révélé que le rapport O/Si est légèrement supérieur à 2. Cet excès d'oxygène (comparativement à la silice thermique) s'explique par la présence de liaisons Si-OH visibles par spectroscopie d'absorption FTIR. La concentration d'hydrogène dans la couche a été estimée à 13%. De plus, les analyses effectuées indiquent que la composition chimique de la couche est quasi-indépendante de la position de mesure par rapport à l'entrée de la décharge. On notera tout particulièrement l'absence de marqueurs d'impuretés azotée.

Sur les plans structurel, optique et mécanique, les couches organiques ont des densités de l'ordre de 1.5, ce qui est typique des dépôts plasmas polymères. Les analyses ellipsométriques ont révélées des gradients d'indices de réfractions, associés à une diminution notable du gap de Forouhi. Une dégradation des propriétés mécaniques a également été mise en évidence en fonction du temps de résidence. Ces gradients de propriétés optiques et mécaniques sont à corrélérer aux inclusions croissantes des fonctions azotées et des fonctions issues de réactions secondaires avec le temps de résidence.

Dans le cas des films inorganiques, une structure et des propriétés très proches de l'oxyde thermique sont observées, et ce quelque-soit le temps de résidence. Ces couches présentent une densité de l'ordre de 2.2. L'indice de réfraction est constamment égal à 1.42. Leurs propriétés mécaniques révèlent une dureté et une déformation élastique constantes (respectivement égale à 5 GPa et 53.3 GPa).

Des différences de vitesse de dépôt entre les deux couches ont également été notées. Elles ne sont pas dues à un effet de dilution du précurseur, la quantité d'HMDSO restant constante, mais à la compétition entre la gravure et le dépôt, selon un mécanisme identique à celui observé à basse pression [113]. Dans le cas du mélange N_2 /HMDSO/ N_2O , l'oxygène présent dans la phase gaz vient graver les composés organiques de la couche en croissance, réduisant ainsi la vitesse de dépôt au profit de la formation d'une couche inorganique plus dense.

L'étude de l'effet du traitement thermique sur les films organiques indique que les modifications observées sont dues à la fois à un réarrangement structural et à une modification de la composition chimique. Il est intéressant de noter que les impuretés disparaissent pour des températures de recuit relativement faibles, ce qui laisse supposer qu'un léger chauffage du substrat au cours de la croissance de la couche permettrait de diminuer la quantité de défauts présents.

Sur le plan pratique, la couche inorganique, dépourvue d'azote et de carbone, présente des propriétés physico-chimique, structurale, optique et mécanique propices à son utilisation dans divers domaines comme l'encapsulation d'emballage alimentaire *etc.* En absence de gaz oxydant, la propension de la DTPA à générer des couches organiques azotées présente de nombreux intérêts applicatifs. Comme les films organiques générées dans un plasma BP de HMDSO pur, ils peuvent servir de couches "molles" dans les structures multicouches, mais également dans de nouvelles applications comme les couches oxynitrurées.

Chapitre IV : Dépôts de couches minces par DLPA en mélange He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O

Chapitre IV : Dépôts de couches minces par DLPA en mélange He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O

Les dépôts obtenus par décharges lumineuses à la pression atmosphérique (DLPA) en hélium, diffèrent sur de nombreux points des dépôts obtenus par DTPA étudiés dans le chapitre précédent. Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que ces deux décharges possédaient des caractéristiques physiques différentes (durée de la décharge, fréquence de fonctionnement, densité électronique, densité des métastables, ...). Nous allons ici, comme nous l'avons fait dans le cas des dépôts réalisés en DTPA, nous appliquer à étudier les dépôts obtenus à partir du précurseur HMDSO dilué dans l'hélium, avec et sans espèce oxydante.

Dans un premier temps, nous définirons les conditions opératoires retenues pour cette étude. Puis, nous présenterons une étude des espèces émissives de la phase plasma détectées par spectroscopie d'émission optique. Ensuite, nous nous consacrerons à l'étude des couches minces. Pour cela, nous présenterons une étude des profils de vitesse de dépôt, puis nous étudierons les caractéristiques chimiques par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par spectroscopie infrarouge en mode Réflexion Totale atténuée (ATR). Nous terminerons par une discussion sur les mécanismes de dépôts pouvant intervenir dans la DTPA et dans la DLPA.

I. Conditions expérimentales des dépôts obtenus en DLPA

I-1. Conditions expérimentales standards

Pour les mesures de spectroscopie d'émission optique, les dimensions des électrodes et donc de la zone de décharge, sont de 5.5 cm perpendiculairement au flux de gaz, et de 5.5 cm dans le sens du flux (surface $S = 30.25 \text{ cm}^2$), le flux gazeux est fixé à 4 L.min^{-1} et le gap inter-électrode à 3 mm. Cette configuration assure un temps de résidence maximal égal à 136 ms.

Pour la réalisation des dépôts, les électrodes sont de 4 cm perpendiculairement au flux de gaz, et de 3 cm dans le sens du flux (surface $S = 12 \text{ cm}^2$). Le flux gazeux ainsi que le gap ont été maintenus respectivement à 4 L.min^{-1} et à 3 mm, ce qui fixe un temps de résidence maximal $\tau = 54 \text{ ms}$.

Les mélanges plasmagènes utilisés dans ce chapitre sont : les mélanges He/HMDSO (sans espèce oxydante) et le mélange He/HMDSO/N₂O (espèce oxydante N₂O). La quantité de HMDSO introduite a été, comme dans l'étude précédente, choisie égale à $[\text{HMDSO}]/[\text{He}] = 10 \text{ ppm}$ et les ratios $R = [\text{N}_2\text{O}]/[\text{HMDSO}]$ ont été fixés à $R = 0$ et 24 respectivement pour les mélanges He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O. La puissance dissipée dans la décharge est restée fixe à 0.6 W.cm^{-2} , obtenue avec une fréquence d'excitation de 50 kHz et une tension d'alimentation d'environ 4 kV_{cc}.

Les conditions expérimentales standards utilisées au cours de cette étude sont ainsi résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : conditions expérimentales standard en DLPA

Echantillons	f (kHz)	V (kV _{cc})	P (W.cm ⁻²)	Débit (L.min ⁻¹)	R [N ₂ O]/[HMDSO]	[HMDSO] (ppm)
N ₂ /HMDSO	50	4	0.6	4	0	10
N ₂ /HMDSO/N ₂ O	50	4	0.6	4	24	10

I-2. Nature des substrats permettant l'obtention d'une DLPA

Concernant le choix du substrat, nous avons vu, pour la décharge en mélange azoté, que le silicium, malgré la restriction du domaine de fonctionnement de la décharge, était un choix pertinent. En effet, ce dernier présente l'avantage de permettre (1) une visualisation aisée du dépôt et donc de son homogénéité, (2) la réalisation de mesures par spectroscopie ellipsométrique et (3) la réalisation de mesures par spectroscopie FTIR à transmission. Nous avons donc cherché à utiliser la même démarche dans le cas de la décharge en atmosphère d'hélium. Malheureusement, l'introduction d'un wafer de silicium déstabilise complètement la décharge, et il nous a été impossible de générer une décharge stable en présence d'un wafer. Le même phénomène a également été observé par Naudé *et al.* [112] dans une décharge d'argon. Il est à relier à la conductivité de surface élevée du silicium. La Figure IV-1 montre une photographie d'un dépôt générée sur un substrat silicium à partir d'une DBDF dans l'hélium. Visuellement, au cours de la décharge on observe un aspect fortement inhomogène avec la présence de filaments très lumineux, en mouvement dans une décharge très peu lumineuse. En conséquence, le dépôt apparaît fortement inhomogène aussi bien dans le sens du flux que perpendiculairement à ce dernier.



Figure IV-1: Photographie d'un dépôt obtenu sur substrat silicium. La décharge est filamentaire (Gap=3 mm ; Flux He=4 L.min⁻¹ ; 10 ppm HMDSO ; 240 ppm N₂O ; f=50 kHz ; V=2.8 kV_{cc}).

Ne pouvant réaliser des dépôts sur wafer de silicium, nous avons utilisé des substrats verriers et des substrats de polypropylène (épaisseur 8 µm). Les vitesses de dépôts ont été déterminées par des mesures au profilomètre (création au préalable d'une marche) sur les dépôts réalisés sur substrats verriers. Les analyses XPS ont aussi été réalisées sur des couches déposées sur verre. Les dépôts sur polypropylène nous ont permis de réaliser des mesures par spectroscopie FTIR à l'aide d'un montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

II. Analyse de la phase gaz

Nous nous intéressons ici à l'étude par spectroscopie d'émission optique des décharges en hélium pur, puis des décharges générées dans des mélanges plasmagènes He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O.

Le niveau énergétique des métastables d'hélium étant élevé (19.82 et 20.61 eV), ils sont à l'origine de nombreuses émissions d'impuretés (par transferts d'excitations), rendant le travail d'identification spectrale riche en informations, mais difficile à analyser.

II-1. Analyse de la décharge en hélium pur

Les spectres sont réalisés dans une gamme de longueurs d'ondes allant de 250 à 800 nm. Les spectres réalisés en atmosphère d'hélium, tel que celui présenté sur la Figure IV-2, révèlent de nombreuses émissions.

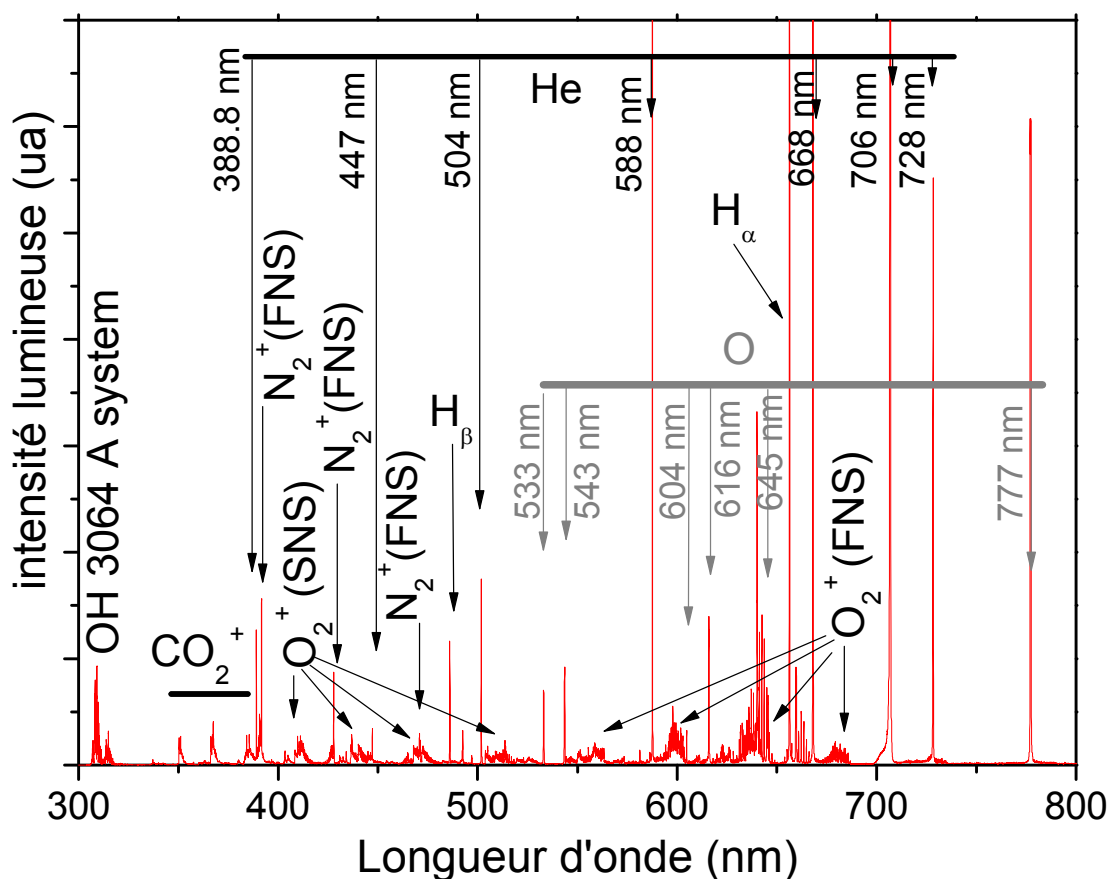


Figure IV-2 : Spectre d'émission de la décharge en He pur normalisé par rapport au pic He situé à 728 nm

Il est constitué de bandes et de raies associées,

- aux raies atomiques de l'hélium
- aux raies atomiques de l'oxygène
- à la série de Balmer de l'hydrogène atomique
- au système à 306.4 nm de l'hydroxyle, OH
- au 1^{er} et au 2nd système négatif (FNS et SNS) de l'ion O₂⁺
- au système A²Π_u → X²Π_g de l'ion CO₂⁺
- au système comet-tail de l'ion CO⁺
- au premier système négatif (FNS) de l'ion N₂⁺

Nous allons maintenant rapidement décrire les origines supposées de ces émissions.

Les principales émissions ainsi que les niveaux d'énergie des raies atomiques de l'hélium associés aux raies observées sont représentés sur la Figure IV-3. Les études antérieures montrent que ces émissions sont principalement dues à une excitation électronique [171].

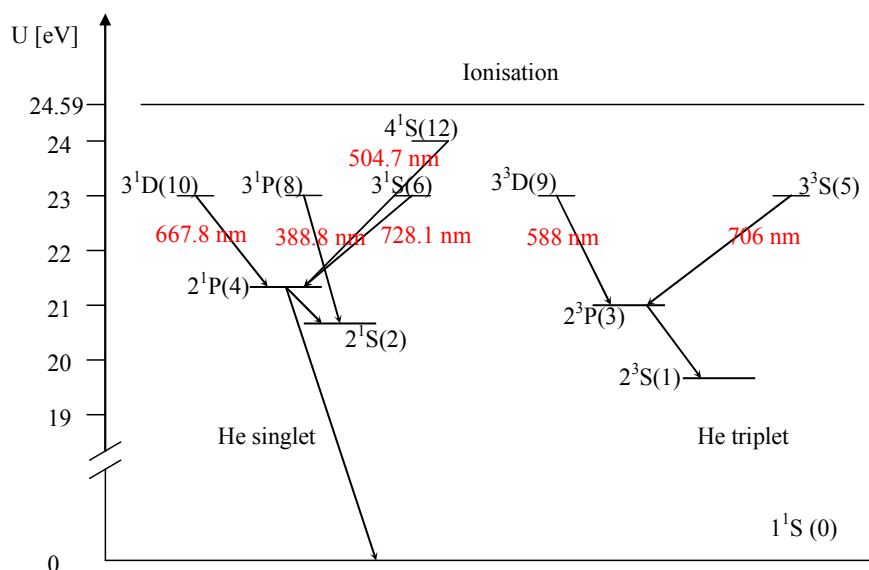


Figure IV-3 : Diagramme énergétique de l'hélium inspiré des travaux de Makasheva et al. [172]

Les émissions de l'ion O₂⁺ ont pour origine l'ionisation Penning de la molécule O₂ par le métastable He(2³S), qui crée l'ion dans un état excité [173-175] :



Cette ionisation Penning est aussi indirectement la cause de la création d'oxygène atomique, la recombinaison de l'ion O₂⁺ avec un électron étant une recombinaison dissociative [176].

Les principales raies de l'oxygène atomique observées sur le spectre global (Figure IV-2) sont résumées ci-dessous :

niveaux	longueur d'onde	énergie niveau supérieur
5 ⁵ D→3 ⁵ P	533 nm	13.06 eV
6 ⁵ S→3 ⁵ P	543 nm	13.02 eV
6 ³ S→3 ³ P	605 nm	13.04 eV
4 ⁵ D→3 ⁵ P	616 nm	12.75 eV
5 ⁵ S→3 ⁵ P	645 nm	12.66 eV
3 ⁵ P→3 ⁵ S	777 nm	10.74 eV
3 ³ P→3 ³ S	844 nm	10.98 eV

Outre leur production découlant de la recombinaison dissociative de l'ion O₂⁺, ces atomes d'oxygène peuvent être produits directement par collision dissociative d'une molécule d'O₂ avec un métastable d'hélium [173, 177] :



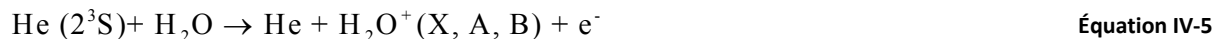
Les émissions moléculaires de OH (3064 Å) sont également détectées. L'excitation de OH se produit soit directement par collision de l'ion He₂⁺ avec H₂O [171],



soit par une recombinaison de l'ion H₂O⁺ dans l'état excité A :



H₂O⁺(A) pouvant être créé à partir des métastables He(2³S) par :

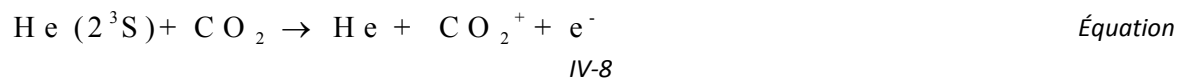


Ou alors via le dimère He₂(a) comme suit :



Les émissions d'hydrogène atomique de la série de Balmer sont aussi observées. La raie H_α à 656.13 nm, la raie H_β à 486.13 nm, la raie H_γ à 410.17 nm et la raie H_δ à 434.04 nm ont ainsi pu être identifiées, l'hydrogène atomique provenant des molécules d'eau.

Les ions CO₂⁺ sont formés par ionisation Penning de CO₂ avec les métastables He(2³S)[175, 178] suivant :



Pour finir, la bande ionique d'azote N₂⁺(B²Σ_u⁺ → X²Σ_g⁺) (first negative system) dont le pic principal se situe à 391.44 nm, est également visible. Dans ce cas aussi, cette émission est généralement attribuée à une ionisation Penning par les métastables He(2³S) [32, 171, 179, 180],



Néanmoins, cette émission peut également être issue d'un mécanisme réactionnel de transfert de charge suite à une collision avec un ion moléculaire He₂⁺ [179, 180] :



Il est important de noter ici que d'autres émissions traditionnellement observées dans des décharges d'hélium à la pression atmosphérique [171], comme le premier système négatif de l'ion CO⁺ et le second système positif de N₂, ne le sont pas ici du fait de la très faible sensibilité de notre système optique dans l'UV.

Cet inventaire des émissions observées en hélium pur étant maintenant terminée, nous allons nous intéresser aux émissions gazeuses des décharges obtenues en présence de HMDSO, avec ou sans N₂O, en nous concentrant plus particulièrement sur les émissions absentes dans le spectre optique de l'hélium pur, ou dont l'intensité augmente forte.

II-1-1. Etude spectroscopique des plasmas de HMDSO avec ou sans espèces oxydantes

a) Etude du mélange He/HMDSO

L'enrichissement du mélange plasmagène d'hélium en HMDSO (10 ppm) donne lieu à un spectre optique présentant de forte similitude avec le spectre d'He pur. Néanmoins, l'ajout du monomère provoque l'apparition de nouvelles bandes d'émissions moléculaires, issues ou non de la dissociation de HMDSO, dont les plus significatives sont listées ci-dessous :

- les systèmes à 4300 Å, 3900 Å et 3143 Å des CH
- le système Swan du C₂
- le système Fulcher α du H₂

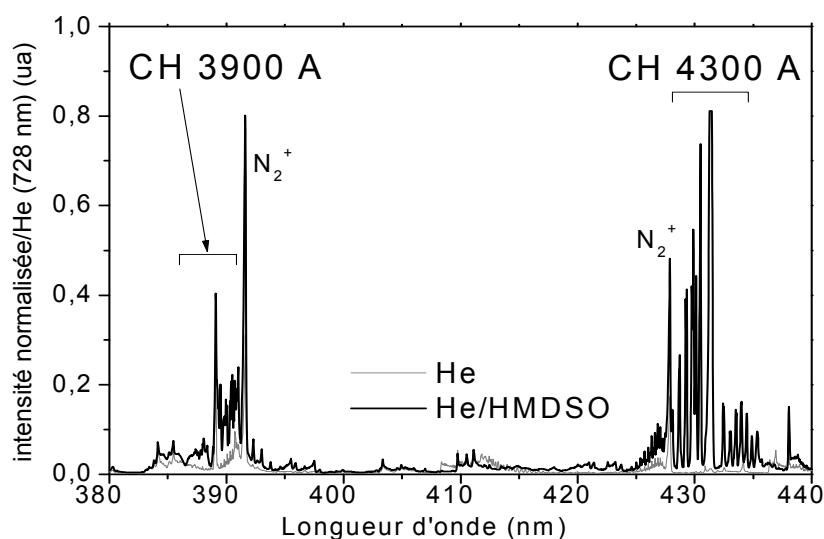
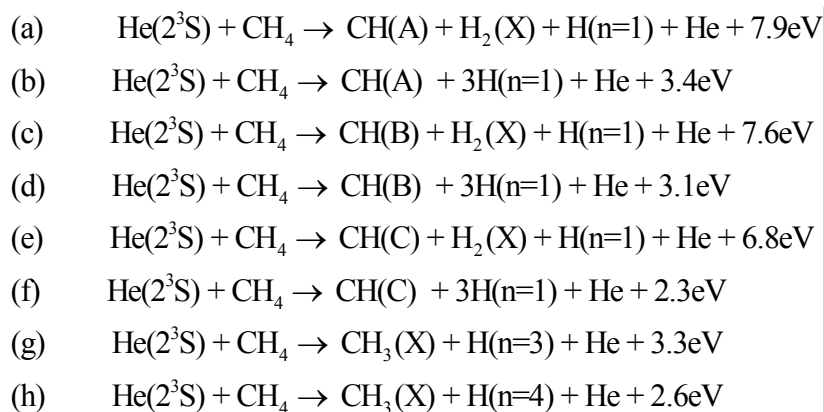


Figure IV-4 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système 3900 Å et 4300 Å CH obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)

Les CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$) du système 4300 Å, les CH ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) du système 3900 Å et CH ($C^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$) du système 3143 Å, sont aisément détectés (Figure IV-4) [181]. Nous n'avons pas trouvé de traces dans la littérature de mécanismes qui seraient à l'origine de ces émissions à partir de groupements méthyles issus de la dissociation d'HMDSO. Néanmoins, l'étude par spectroscopie des plasmas de méthane CH₄ peut renseigner sur les processus d'excitation des émissions de CH (A, B, C), de H (Balmer) ainsi que de H₂.

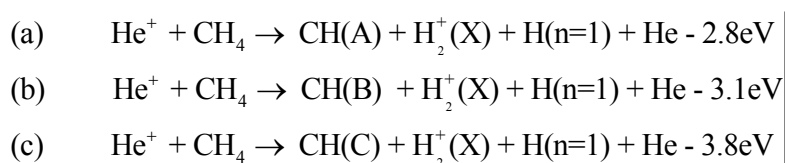
Par exemple, Tsuji *et al.* [182] ont mis en évidence des mécanismes de collision dissociative entre le méthane (CH₄) et les espèces actives de l'hélium (He(2³S), He⁺ et He₂⁺) dans un plasma de méthane BP (0.8 torr).

Ils ont ainsi suggéré que les processus d'excitation des CH(A,B,C) par les métastables He(2³S) peuvent être :

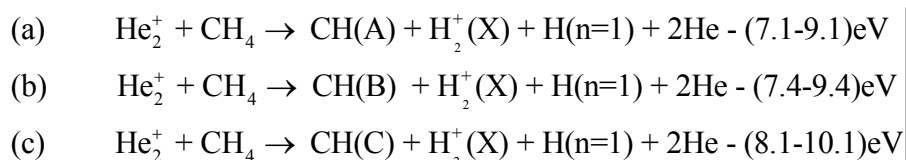


Équation IV-11

A ces processus s'ajoutent ceux assurés par les ions He^+ et He_2^+ :

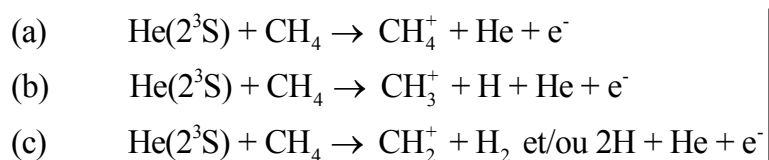


Équation IV-12



Équation IV-13

Tsuji *et al.* ont également mis en évidence un processus de dissociation Penning des CH_4 ,



Équation IV-14

Des bandes caractéristiques du système Swan du C_2 ($\text{A}_3\Pi_g - \text{X}_3\Pi_u$) sont également détectées. Les principales émissions détectées sont présentées sur la Figure IV-5.

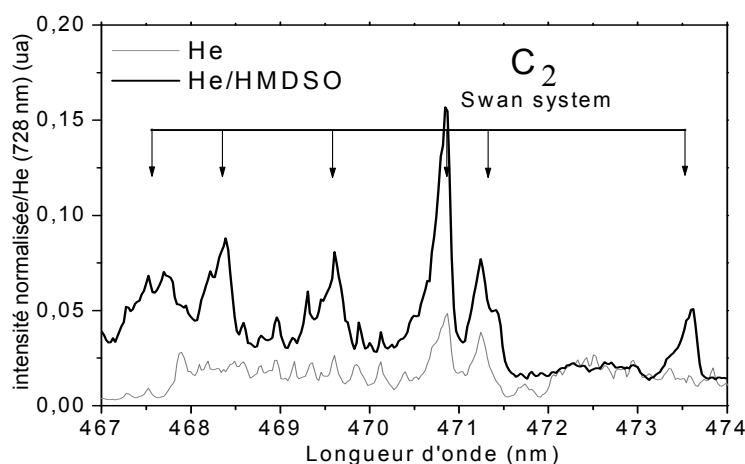


Figure IV-5 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du système Swan du C₂ obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)

Par ailleurs, les bandes attribuées au système Comet-Tail du CO⁺ (A²Π – ²Σ) voient leur intensité très fortement augmenter lors de l'ajout d'HMDSO dans la phase gaz (Figure IV-6), et celles liées à l'ion O₂⁺ voient leur intensité diminuer fortement.

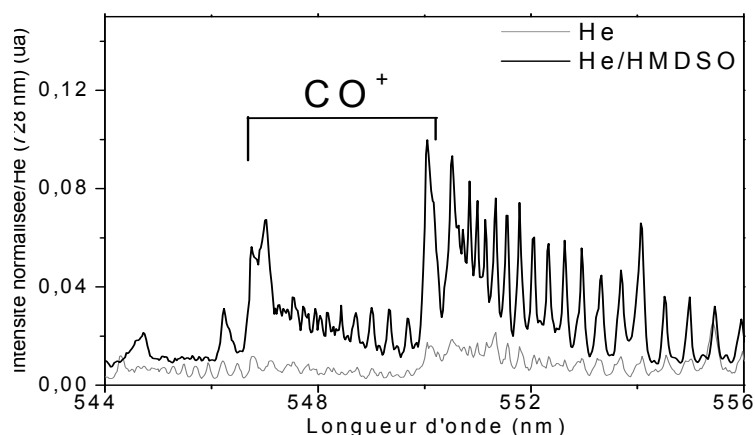


Figure IV-6 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes du CO⁺ obtenues dans les mélanges He et He/HMDSO normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)

b) Etude du mélange He/HMDSO/N₂O

L'ajout de l'espèce oxydante N₂O dans le mélange He/HMDSO se traduit par la disparition de certaines raies et par l'apparition de nouvelles. Parmi les émissions "quenchées", les plus flagrantes sont celles liées à CH(A, B, C). En contrepartie, des bandes très émissives apparaissent, NO_γ et N₂O⁺, et des bandes gagnent fortement en intensité, comme l'ion N₂⁺.

Concernant les pics qui apparaissent, on note les doublets caractéristiques du système gamma de NO (A²Σ⁺ → X²Π), aisément identifiables (Figure IV-7(a)) dans la région spectrale comprise entre 250 et 300 nm.

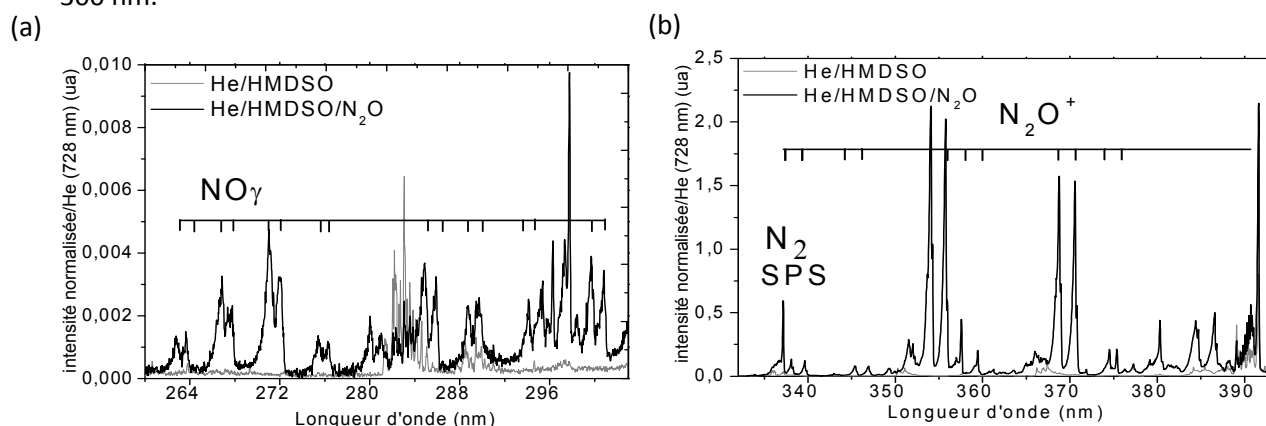


Figure IV-7 : Spectres d'émission caractéristiques des bandes (a) du système NO_γ et (b) du N₂ SPS et de N₂O⁺, obtenues dans les mélanges He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O normalisés par rapport à l'émission He (728 nm)

De nombreux pics, très intenses, associés à l'espèce ionique $N_2O^+(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ apparaissent également [183, 184], comme montré sur la Figure IV-7 (b). Tsuji *et al.* [185] suggèrent le processus d'ionisation Penning suivant :



Enfin, on peut constater une très forte augmentation de l'intensité des bandes associées au premier système négatif de l'ion N_2^+ .

c) Discussion

Afin de mieux appréhender les émissions observées dans nos plasmas générés à la PA, il est intéressant de les comparer aux plasmas obtenus via un procédé BP.

Granier *et al.* [186] ont effectués une analyse fine des spectres obtenus dans un plasma de TEOS ($Si(O-C_2H_5)_4$) et de HMDSO, avec ou sans oxygène (réacteur RF, 13.56 MHz, 1-10 Torr). Ils ont ainsi détecté, en HMDSO pur, des émissions reliées à Si, SiO, H, H₂, CH et C₂ : plus précisément, la région 200-360 nm est dominée par les émissions de Si et SiO et la région 360-850 nm par les émissions reliées à H, CH, C₂ et également au système Fulcher de H₂. De faibles traces de OH sont également observables, attribuées à la vapeur d'eau introduite dans le réacteur. Concernant les plasmas de TEOS pur, comme pour HMDSO ils mettent en évidence la présence de H, H₂, CH, C₂ entre 350 et 850 nm, mais observent aussi de nombreuses différences : ainsi les bandes associées à OH (3064 Å system) sont extrêmement intenses, les émissions liées au silicium n'apparaissent pas, et par contre de nouvelles bandes émettent, associées au CO, CO⁺, CO₂⁺ (ces dernières étant totalement inexistantes en HMDSO [187]). Ainsi, les spectres obtenus en présence d'HMDSO à pression atmosphérique présentent des similarités avec ceux observés à basse pression, mais aussi de nombreuses différences. La comparaison des spectres obtenus dans la décharge He/HMDSO (sans N₂O) avec ceux obtenus par Granier *et al.* [186] en HMDSO pur montre dans les 2 cas la détection d'émissions carbonées (CH, et C₂) qui est à corrélérer avec la dissociation de la molécule HMDSO. Ainsi, les émissions de CH sont de plus en plus intenses au fur et à mesure que le temps de résidence augmente dans la décharge (Figure IV-8).

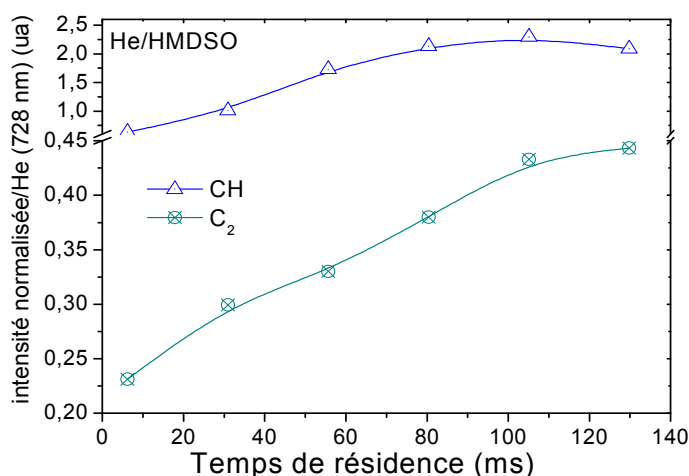


Figure IV-8 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) du système CH 4900Å et des bandes du système Swan du C₂

Concernant les différences, l'absence d'émissions liées au silicium (Si, SiO) à la PA peut indiquer que la dissociation d'HMDSO est moins intense qu'à basse pression, mais il est possible aussi que ces radicaux soient présents mais non détectés. En effet, ces émissions sont déjà très faibles à basse pression [186], et la désexcitation collisionnelle dominant généralement devant la désexcitation radiative à pression élevée, leur intensité doit encore être plus réduite à pression atmosphérique. De plus, dans la gamme de longueur d'onde d'observation de ces émissions (<300 nm), la réponse spectrale du système optique utilisé est très faible (Figure IV-9).

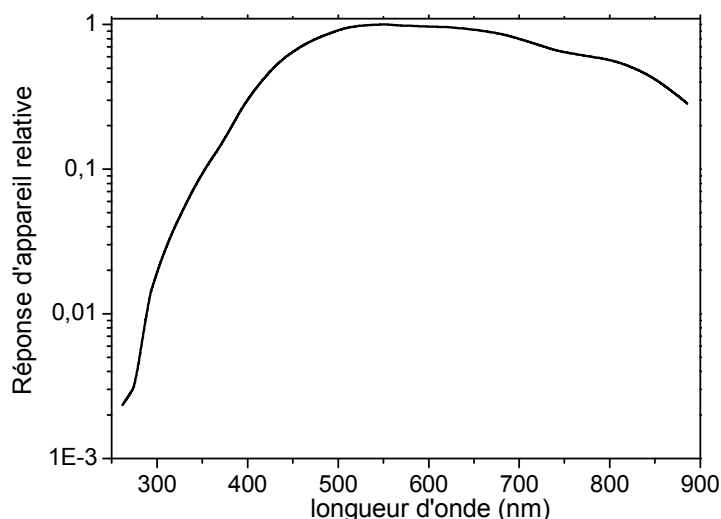


Figure IV-9 : réponse spectrale du système optique utilisé

La détection à PA des ions azotés $N_2^+(B)$ n'est pas surprenante non plus, l'ionisation Penning de l'hélium sur les impuretés d'azote étant un phénomène toujours observé dans les décharges d'hélium à pression atmosphérique [32, 171, 179, 180]. Cette émission est d'ailleurs déjà présente en hélium pur (sans introduction d'HMDSO). En ce qui concerne la détection de bandes attribuées à CO^+ et à CO_2^+ dans le cas de la décharge He/HMDSO à PA, il faut pondérer cette observation par le fait qu'elles le sont également en décharge d'hélium pur. Néanmoins, leur intensité augmente fortement lors de l'ajout d'HMDSO, ce qui suggère un lien. A BP, l'observation de systèmes associés à CO, CO^+ et CO_2^+ n'est observée que dans le plasma de TEOS. Ceci est attribué au fait que la liaison est initialement présente dans la molécule de TEOS, ce qui n'est pas le cas pour HMDSO, l'observation de ces émissions étant donc directement liée à la fragmentation de la molécule de TEOS [186]. De la même manière, il est peu probable que le surplus d'oxydes de carbone observés à PA dans le gaz provienne directement de la dissociation de la molécule, mais plus probablement de phénomène de gravure/désorption à la surface. La Figure IV-10 montre l'évolution de ces émissions en fonction du temps de résidence dans la décharge. Comme on peut le voir, leur concentration augmente de l'entrée vers la sortie de la décharge, tout comme les émissions liées à CH, à C₂ et à H₂.

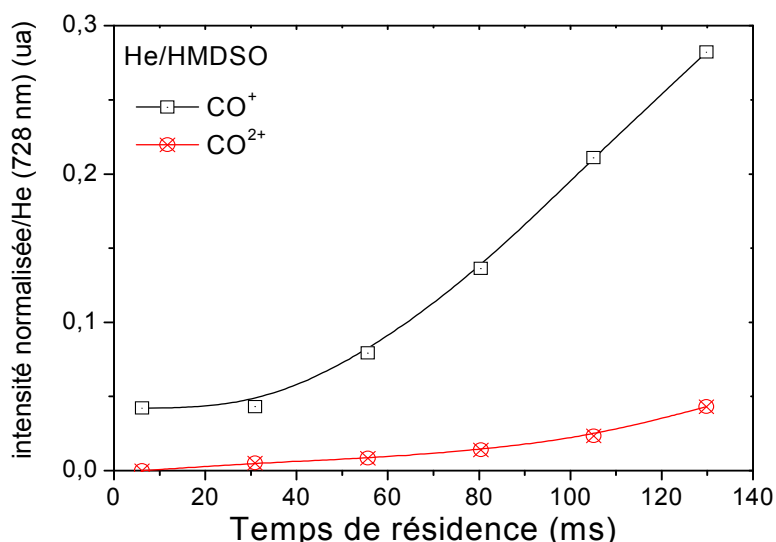


Figure IV-10 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) CO⁺ et CO²⁺

L'introduction de O₂ dans les plasmas de HMDSO à basse pression modifie drastiquement les spectres obtenus, avec l'apparition des systèmes de CO, CO⁺, CO₂⁺ et OH en plus des raies atomiques de l'oxygène, accompagnée de la disparition progressive des émissions de CH, C₂, H₂, Si, SiO et SiH [186]. De la même manière, l'ajout de N₂O dans la décharge He/HMDSO conduit à une diminution des émissions de CH, C₂ et H₂. Ainsi, les seules véritables différences avec les spectres obtenus dans la décharge He/HMDO/N₂O concernent les raies atomiques d'hélium, les émissions liées à l'ion N₂⁺, qui augmentent fortement avec l'ajout de N₂O, et les émissions du système NOγ et de N₂O⁺, directement liées à N₂O, qui apparaissent pour dominer le spectre.

En conclusion, l'étude de la décharge He/HMDSO par spectroscopie d'émission optique permet l'identification de nombreuses espèces chimiques radiatives à l'intérieur du plasma. Une différence majeure avec les spectres obtenus dans la décharge d'azote est la présence importante d'espèces ioniques. Ceci est à relier à l'énergie potentielle très élevée des niveaux métastables de l'hélium (19.82 eV pour He(2³S) et 20.61 eV pour He(2¹S)). Ainsi, ils peuvent potentiellement ioniser toutes impuretés présentes dans le mélange plasmagène.

III. Analyse de la phase solide

Sur le même principe que l'étude effectuée dans le chapitre précédent, nous allons maintenant nous concentrer sur l'étude de la phase solide obtenue dans un plasma à base d'hélium. Plusieurs techniques de caractérisations de surface ont été employées pour évaluer les propriétés des dépôts (XPS, ATR-FTIR, profilométrie).

Comme dans le cas des dépôts réalisés en DTPA, les dépôts réalisés en utilisant la décharge lumineuse dans l'hélium présente un profil d'épaisseur qui varie en fonction du temps de résidence. Nous allons donc dans un premier temps analyser ces profils de vitesse, en l'absence et en présence de N₂O dans le mélange plasmagène, avant d'étudier la composition chimique des couches pour différents temps de résidence du gaz.

III-1. Etude des profils de vitesse de dépôts

Dans le cas du mélange He/HMDSO, le profil des vitesses de dépôt (Figure IV-11, courbe supérieure) montre une croissance très rapide en entrée de décharge, jusqu'à atteindre une valeur maximale, de l'ordre de 160 nm.min⁻¹, proche de l'entrée (~ 8.5 ms). Elle décroît ensuite pour atteindre en sortie (temps de résidence = 54 ms) une vitesse de dépôt égale à 45 nm.min⁻¹.

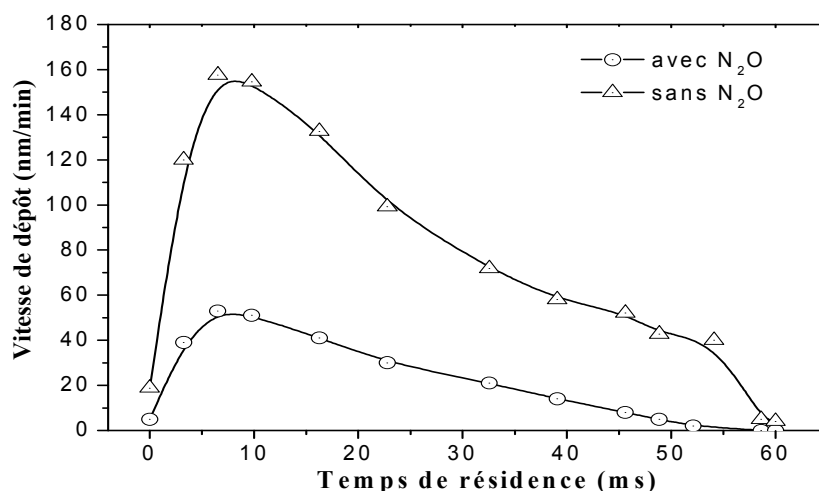


Figure IV-11 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre - Gap=3 mm ; $P=0.6 \text{ W.cm}^{-2}$; Flux He=4 L.min⁻¹ ; [HMDSO]/[He]=10 ppm - mélange He/HMDSO et He/HMDSO/N₂O

Dans le cas du mélange He/HMDSO/N₂O (Figure IV-11, courbe inférieure), la vitesse de dépôt croît en entrée de la décharge, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 51 nm.min⁻¹ environ au bout de 8.3 ms. Elle diminue ensuite avec l'augmentation du temps de résidence pour atteindre en sortie de décharge une vitesse de dépôt très faible (4 nm.min⁻¹).

Comme dans le cas des décharges dans l'azote, la différence de vitesse maximale de dépôt entre les deux couches témoigne d'une oxydation de la couche déposée en présence de N₂O. Par contre, à la différence de ce qui était observé dans le cas des décharges dans l'azote, la position du maximum de vitesse de dépôt n'est ici pas influencée par la présence ou non d'espèces oxydantes.

En effet, dans le cas de la décharge de Townsend dans l'azote (gap = 1mm, $P_s=0.5 \text{ w.cm}^{-2}$, flux N₂ =3.5 L.min⁻¹), les maxima des vitesses de dépôts avec et sans espèces oxydantes étaient obtenus pour des valeurs et des temps de résidence très différents (Figure III-13 page 66) : sortie de décharge pour la couche organique (23 ms) et en entrée pour la couche inorganique (4 ms).

Une autre différence a priori surprenante est la différence absolue entre les vitesses de dépôts dans l'hélium et dans l'azote. Alors que la vitesse maximale de dépôt dans l'hélium sans gaz oxydant est proche de 160 nm.min⁻¹, elle n'était que de 45 nm.min⁻¹ dans le cas de la décharge azote. De même, en présence de N₂O, la vitesse de dépôt passe de 51 nm.min⁻¹ en décharge hélium à 18 nm.min⁻¹ dans l'azote.

Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur la comparaison des profils de vitesses dans les deux types de décharge, et sur les explications possibles à ces différences. Pour l'heure, nous allons maintenant,

comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent, nous atteler à la caractérisation physico-chimique des dépôts réalisés dans les décharges He/HMDSO avec ou sans gaz oxydant.

III-2. Etude physico-chimique des couches minces

La composition chimique des couches a été analysée par ATR-FTIR et XPS, à différents temps de résidence : en entrée de décharge pour un temps de résidence de 10 ms (soit environ au maximum d'épaisseur du dépôt), au milieu du dépôt (30 ms) et en sortie de décharge (50 ms).

III-2-1. Etude physico-chimique des couches minces obtenus en mélange He/HMDSO

a) Analyses par ATR-FTIR

La figure suivante présente le spectre d'absorption infrarouge d'un film produit dans la décharge HMDSO diluée dans l'hélium, sur un substrat en polypropylène (PP), en entrée de décharge et au milieu du dépôt.

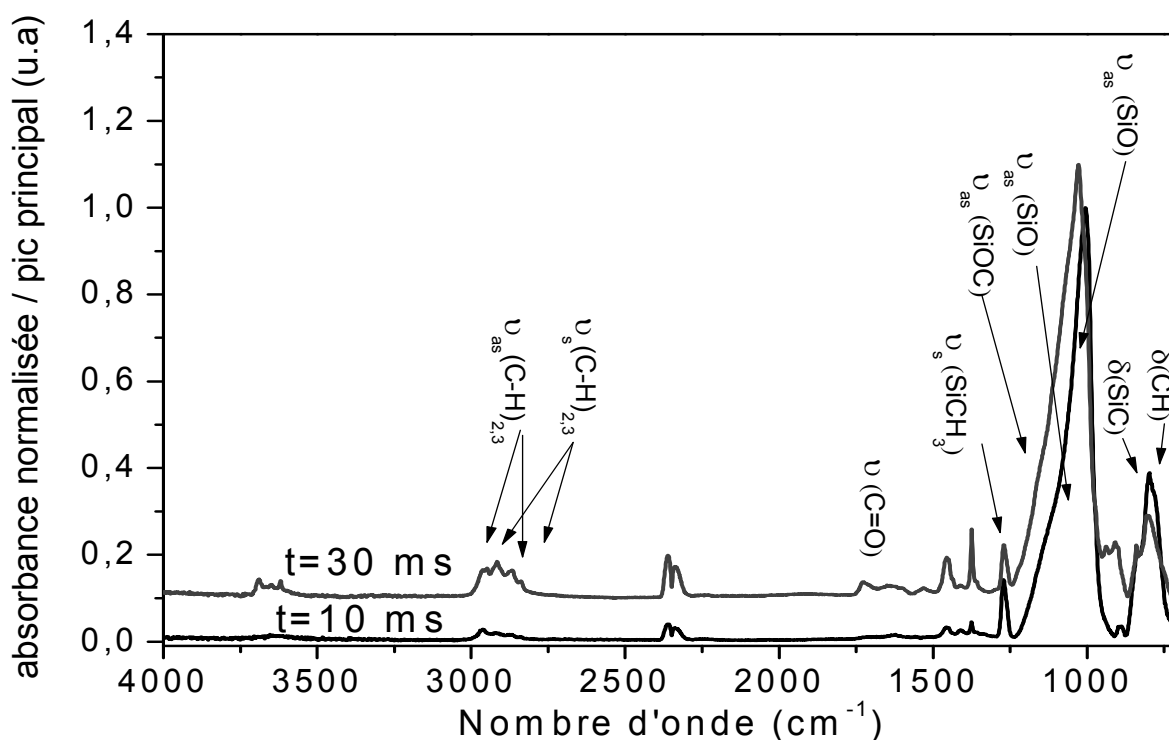


Figure IV-12 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés en DLPA He/HMDSO en fonction du temps de résidence

Les spectres ont été normalisés soit par rapport à l'épaisseur moyenne du dépôt, soit par rapport au pic principal. Il est important de noter ici que la comparaison avec les spectres IR obtenus en transmission est très délicate : en effet, les spectres ATR sont très influencés par le changement de l'indice de réfraction, indice qui évolue fortement autour des bandes d'absorption les plus importantes. En conséquence, le spectre ATR est déformé par rapport à un spectre obtenu en transmission, les bandes d'absorption les plus fortes étant déplacées vers les plus faibles nombre d'onde (de typiquement 10 à 20 cm⁻¹) et les bandes les plus proches de ces fortes absorptions (pour des nombres d'onde inférieurs) voyant leur intensité augmenter.

Ces précautions prises, on distingue néanmoins, pour les faibles nombres d'ondes, les liaisons caractéristiques classiques d'un film déposé à partir de HMDSO sans gaz oxydant : la bande d'absorption comprise entre 700 et 900 cm⁻¹ associée à la vibration de la liaison CH dans Si(CH₃)_{2,3}, la bande principale située entre 1000 et 1200 cm⁻¹ associée à la liaison Si-O-Si dans divers environnements ([(CH₃)₂SiO]_n), ou SiO₄) et à la liaison Si-O-C, ainsi que la bande à 1260 cm⁻¹ associée au mode stretching symétrique de la liaison Si-CH₃. Pour les nombres d'ondes plus élevés, nous observons les pics caractéristiques du polypropylène situés à 1373 et 1456 cm⁻¹ associés aux bandes des CH aromatiques et aux vibrations CH_x aux alentours de 2900-3000 cm⁻¹. De plus, des groupements OH sont détectés autour de 3600 cm⁻¹, en particulier pour le temps de résidence le plus élevé. La présence de groupements additionnels, qui n'ont leur origine ni dans la molécule initiale ni dans le substrat polypropylène sont révélés par les absorptions multiples observées sur la plage 1520-1750 cm⁻¹, principalement attribués à des fonctions carbonyles (C=O). Comme pour les groupements OH, leur concentration augmente avec le temps de résidence.

Ainsi, la différence principale avec les spectres d'absorption IR des couches déposées en DTPA N₂/HMDSO (cf. Figure III-15 page 77) concerne l'absence des liaisons azotées C=N et Si-NH_x, ce qui n'est pas surprenant en atmosphère He/HMDSO, et aussi l'absence de signature des liaisons SiH.

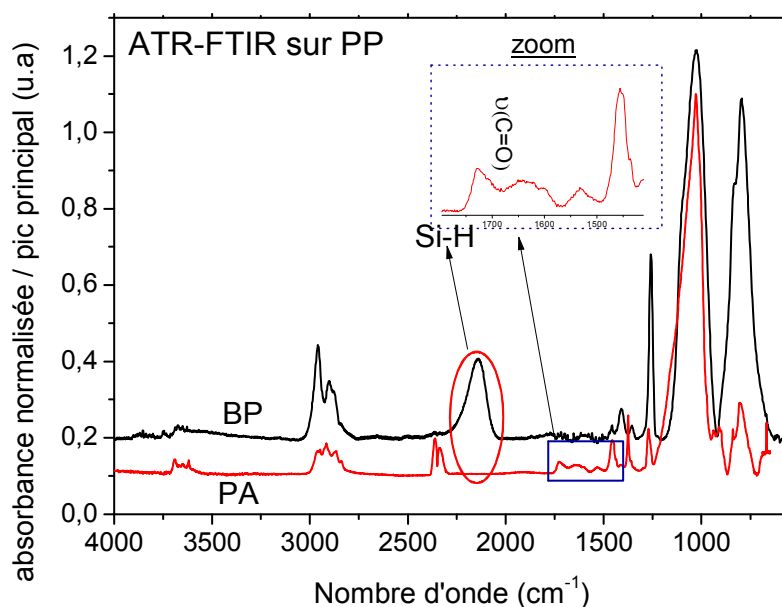


Figure IV-13 : Comparaison des spectres IR d'un dépôt réalisé en He/HMDSO à PA et en HMDSO pur à BP (RCER 400W/1mT [113])

La Figure IV-13 présente une comparaison d'un spectre IR d'un dépôt obtenu à pression atmosphérique en mélange He/HMDSO avec celui d'un dépôt réalisé à basse pression en HMDSO pur sur le même substrat et analysé par la même technique ATR par Savin de Larclause *et al.* [113] (plasma DCER, 400W et 1mT). Deux différences principales sont observées : d'une part, le pic Si-H, situé à 2175 cm⁻¹, est présent uniquement sur le dépôt réalisé à BP ; d'autre part, les liaisons C=O, elles, ne sont présentes que dans le dépôt à PA. Cette observation est à corrélérer aux mesures effectuées par spectroscopie d'émission optique de la phase gaz, qui montrait que les émissions liées à SiH ne sont observés qu'à basse pression alors que celles liées à CO⁺ ne le sont qu'à pression atmosphérique.

b) Analyse XPS

Pour ces échantillons, seules des analyses en surface ont été réalisées. La Figure IV-14 présente les analyses quantitatives obtenues par XPS pour deux temps de résidence, correspondant respectivement à l'entrée (10 ms) et au milieu (30 ms) du dépôt.

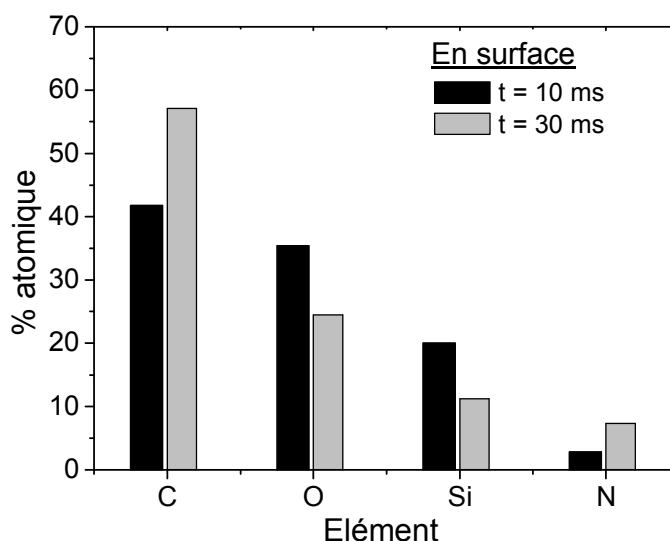


Figure IV-14 : Etude de la composition chimique élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO pour 2 temps de résidence $\tau_{rés} = 10$ ms & 30 ms

L'étude des concentrations atomiques en silicium, carbone, oxygène et azote dans le film en fonction du temps de résidence montre une forte variation de la composition chimique en fonction de la position d'analyse, comme c'est le cas pour les films déposés en atmosphère d'azote. Ainsi, le film obtenu dans le mélange He/HMDSO est de type $a\text{-SiO}_{1,8}\text{C}_{2,1}\text{N}_{0,15}\text{:H}$ au maximum du dépôt (10 ms) et de type $a\text{-SiO}_{2,2}\text{C}_{5,1}\text{N}_{0,65}\text{:H}$ pour un temps de résidence de 30 ms (milieu du dépôt).

On constate ainsi une diminution relative de la quantité de silicium (20% à 10ms et 11.2% à 30ms) au profit d'une augmentation importante de la quantité de carbone et d'azote. Le ratio C/Si mesuré à 30 ms est de l'ordre de 5.10, c'est-à-dire bien supérieur au ratio C/Si=3 de la molécule de HMDSO. De même, le ratio O/Si, compris entre 1.8 et 2.2, est lui aussi bien supérieur à celui initialement présent dans HMDSO (égal à 0.5). Pour comparaison, la composition chimique typique d'un film déposé en HMDSO pur dans un procédé RCER basse pression (400 W, 1mTorr) est de 28% de Si, 27% de O, et 45% de C [188], soit des ratios O/Si=1 et C/Si=1.6 bien inférieurs au cas de la DLPA He/HMDSO. Les mesures XPS à hautes résolutions (Tableau IV-2) montrent que le silicium est majoritairement sous une forme Si^{3+} , alors qu'il est sous la forme Si^+ dans la molécule initiale. Ceci confirme que la DLPA He/HMDSO assure une oxydation partielle, probablement du fait de l'excitation très efficace des impuretés oxydées présentes dans le réacteur comme mis en évidence par spectroscopie d'émission optique (émissions de CO^+ , CO_2^+ , ...).

Tableau IV-2 : Formes chimiques du Si2p et C1s dans les dépôts obtenus en mélange He/HMDSO pour un temps de résidence de 10 ms

Si2p			C1s				
Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}	C-Si	C-C	C-O	C=O	O-C=O
1.1	11.	7.7	21	14.4	4.9	1.1	0.4

Les mesures XPS du dépôt réalisé dans l'hélium ont également permis de mettre en évidence une faible incorporation d'éléments azotés non détectés par FTIR, pouvant atteindre plus de 7% pour la mesure faite pour un temps de résidence du gaz de 30 ms. L'explication d'une si forte incorporation d'éléments azotés dans une décharge d'hélium est à chercher dans l'analyse de la phase gaz par spectroscopie d'émission optique, qui montre que le premier système négatif de l'ion azote (N_2^+ FNS) est observé dans la décharge N₂/HMDSO. Massines *et al.* [26] ont corrélé cette émission au greffage de fonctions azotées à la surface d'un film de polypropylène dans des décharges d'hélium "pur". Ils ont ainsi montré que la DLPA dans l'hélium était particulièrement efficace pour le greffage de ce type de fonction. En effet la densité de métastables d'hélium étant forte dans ces décharges, la production d'ions N_2^+ par ionisation Penning est importante. De plus, comme dans toute décharge luminescente, la densité de ces ions est maximale en sortie de chute cathodique, donc près des parois, ce qui assure un transfert très efficace sur les surfaces. Enfin, la réaction de neutralisation de ces ions avec les électrons présents à la surface est une recombinaison dissociative exothermique dont l'énergie restituée est suffisante pour briser des liaisons d'un polymère [189]. Ainsi, cette recombinaison conduit à la formation de radicaux dans le gaz (azote atomique) et à la surface, au même instant et au même endroit, ce qui explique la grande efficacité de ce processus au regard de la très faible concentration d'azote présent dans le plasma. Le même phénomène est probablement à l'origine de l'incorporation de fonctions azotées dans le cas du dépôt à partir de la DLPA en He/HMDSO.

De plus, comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-15, l'intensité de l'émission de l'ion N_2^+ augmente en fonction du temps de résidence dans la décharge, ce qui est en accord avec la plus forte incorporation d'azote observée parallèlement dans le dépôt.

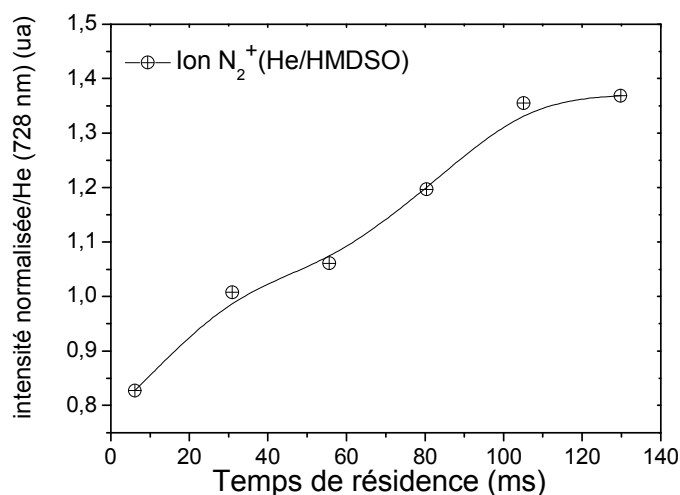


Figure IV-15 : Evolution, en fonction de la position dans la décharge, des intensités normalisées (He 728 nm) du système

III-2-2. Etude physico-chimique des couches minces obtenus en mélange He/HMDSO/N₂O

a) Analyse IR

La Figure IV-16 représente les spectres d'absorption infrarouge des films produits dans les décharges He/HMDSO/N₂O, en fonction du temps de résidence. De fortes similitudes avec la couche organique

sont mises en évidence. Le pic principal se compose toujours de la juxtaposition des trois modes de vibrations de la liaison SiOSi dans un environnement $[(CH_3)_2SiO]_n$ autour de $1020-1030\text{ cm}^{-1}$, de SiOSi dans un environnement SiO_4 autour de 1070 cm^{-1} et de la liaison Si-O-C vers 1100 cm^{-1} . Une preuve indéniable d'organicité est apportée par le pic rocking de Si-C dans $Si-(CH_3)_{x=2,3}$ vers 840 cm^{-1} et par le pic stretching symétrique de Si-C dans $Si-CH_3$ à 1260 cm^{-1} . De plus, la présence de fonctions carbonyles (C=O) est très clairement identifiée dans la zone $1520-1750\text{ cm}^{-1}$.

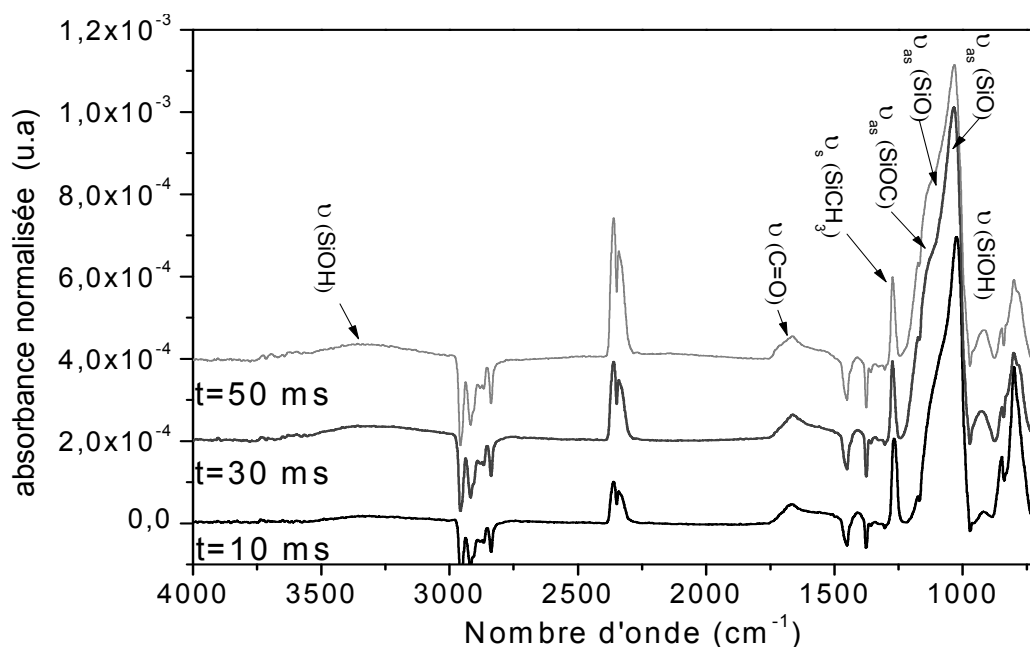


Figure IV-16 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N₂O, normalisés par rapport à l'épaisseur - étude en fonction du temps de résidence

La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus dans le cas de la couche organique obtenue en DLPA He/HMDSO montre que l'épaule du pic principal est plus importante dans le cas de la couche déposée en mélange He/HMDSO/N₂O. Ceci suggère une augmentation de l'influence des liaisons SiOSi dans un environnement inorganique ainsi que des liaisons SiOC.

Afin de s'assurer que le très faible nombre d'onde auquel apparaît le pic principal (maximum autour de $1020-1030\text{ cm}^{-1}$) est bien dû à la composition chimique de la couche et non pas à un déplacement du pic lié à la technique d'analyse, nous avons analysé par spectroscopie ATR-FTIR un dépôt réalisé dans la décharge azote en mélange N₂/HMDSO/N₂O (donc un dépôt purement inorganique), sur le même substrat de polypropylène que dans le cas de la décharge hélium. La comparaison du pic principal dans les deux cas (décharge azote et décharge hélium) est représentée sur la Figure IV-17.

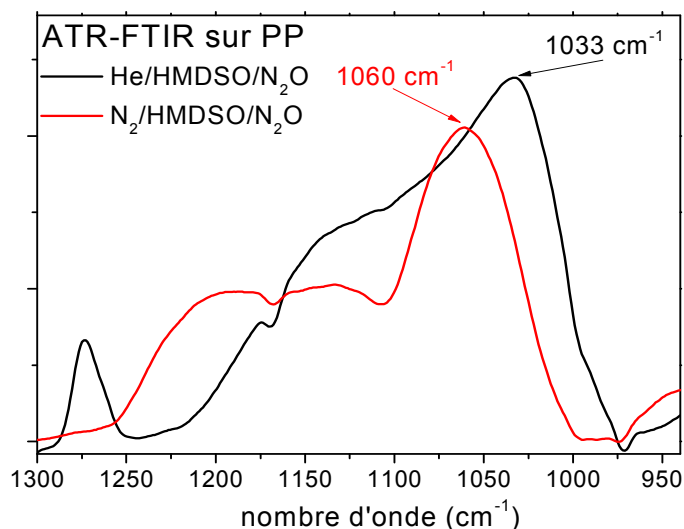


Figure IV-17 : Comparaison des spectres d'absorption ATR-FTIR dans la zone 950-1300 cm⁻¹ des films déposés sur polypropylène dans la DTPA en mélange N₂/HMDSO/N₂O et dans la DLPA en mélange He/HMDSO/N₂O.

Comme on peut clairement le voir dans le cas de l'azote, la position du pic de stretching de la liaison SiOSi est effectivement déplacée depuis 1073 cm⁻¹ quand l'analyse est faite en transmission (cf. Figure III-33 du chapitre III) à 1060 cm⁻¹ pour l'analyse ATR. Néanmoins, aucune absorption n'est observée vers 1030 cm⁻¹, et la forte bande d'absorption à cette position dans le cas de l'hélium est donc bien à attribuer à l'environnement chimique de la liaison Si-O-Si (type [(CH₃)₂Si-O]_n).

La suite de l'analyse des spectres ATR-FTIR des couches déposées en He/HMDSO/N₂O (Figure IV-18) montre également entre 879 et 988 cm⁻¹ la présence des vibrations caractéristiques des liaisons δ(SiO-H) et entre 2950 et 3800 cm⁻¹, une large bande associée aux Si-OH liés et libres.

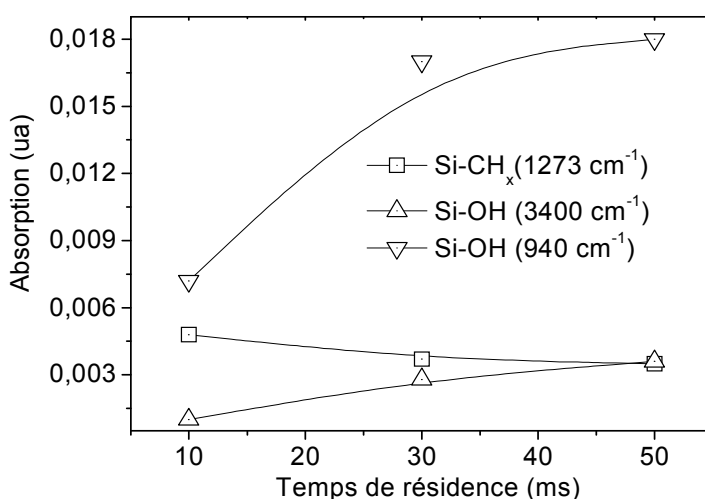


Figure IV-18: Etude en fonction du temps de résidence des liaisons ATR-FTIR de type Si-CH_x et Si-OH

La Figure IV-18 permet de mieux appréhender l'évolution de ces différentes composantes en fonction du temps de résidence. On constate, d'une part, une légère diminution de l'absorption de la liaison Si-CH_x à 1260 cm⁻¹ et d'autre part une augmentation importante des pics associés aux vibrations Si-OH. Cette évolution témoigne d'une augmentation de l'inorganicité de la couche avec le

temps de résidence, à corrélérer avec le fait que le maximum du pic principal passe de 1021 cm⁻¹ pour 10 ms à 1030 cm⁻¹ pour 30 ms puis 1033 cm⁻¹ à 50 ms.

b) Analyse XPS

Les analyses de la composition chimique élémentaire des dépôts par XPS (mesures en extrême surface), présentées sur la Figure IV-19 mettent également en évidence une modification de la composition chimique du dépôt en fonction du temps de résidence. L'analyse du film obtenu en entrée de dépôt (à 10 ms) révèle une stœchiométrie correspondant à SiO_{1,78}C_{1,59}N_{0,16}:H (Si 21,9%, O 39,1%, C 35%, N 3,7%). Cette composition diffère de celle mesurée en sortie (à 50 ms), qui est SiO_{2,53}C_{0,49}N_{0,08} (Si 24,4%, O 61,8%, C 12%, N 2%).

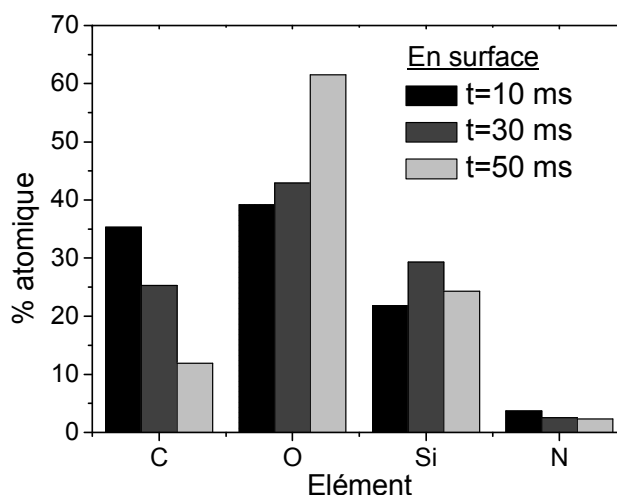


Figure IV-19 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO/N₂O, en fonction du temps de résidence.

Ainsi, même en tenant compte d'une contamination de surface de l'ordre de 7 à 8% de C (ordre de grandeurs typiquement observé dans le cas des dépôts dans la décharge d'azote), la couche présente toujours une composante organique, qui diminue avec le temps de résidence mais qui est toujours persistante même pour les longs temps de résidence. Ceci est en accord avec les spectres ATR-FTIR précédemment discutés qui montraient une présence permanente des liaisons Si-CH₃ et C=O.

Ce résultat diffère a priori de ce qui était obtenu dans le cas de la DTPA en azote, où l'ajout de la même proportion de N₂O dans le mélange plasmagène assurait l'obtention d'un dépôt totalement inorganique et ce dès l'entrée de la décharge. Néanmoins, afin de vérifier la validité de cette observation, les temps de résidence ainsi que les puissances volumiques étant différents dans les deux décharges, nous avons calculé l'énergie dissipée dans la décharge au point d'analyse dans les deux cas :

- Dans l'azote, la puissance volumique étant de 5 W.cm⁻³ (0.5 W.cm⁻² pour un gap de 1 mm), cette énergie vaut 20 et 85 mJ.cm⁻³ pour les positions d'analyse correspondant respectivement à 4 et 17 ms, et ce pour 10 ppm de HMDSO introduits dans la phase gaz, soit une énergie par ppm de HMDSO respectivement de 2 et 8.5 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹.
- Dans l'hélium, la puissance volumique vaut seulement 2 W.cm⁻³ (0.6 W.cm⁻² et un gap de 3 mm), soit pour des temps de résidence de 10, 30 et 50 ms une énergie de respectivement 2, 6 et 10 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹.

Ainsi, pour $2 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{ppm}^{-1}$, alors que la concentration surfacique de carbone dans le dépôt DTPA n'est que de 9.2 % (dont plus de 7% sont dus à la contamination de surface, (cf. Tableau III-4 page 85), elle est de 35 % dans le dépôt DLPA, pour les mêmes proportions de N₂O ajoutées au mélange plasmagène.

L'énergie dissipée dans la décharge au point d'analyse telle que calculée ici dépend du temps de résidence, de la puissance dissipée dans la décharge ainsi que de la concentration de HMDSO dans le mélange.

La Figure IV-20 présente les spectres ATR-FTIR de 3 dépôts réalisés avec une puissance croissante de 0.3, 0.6 et 0.9 W.cm⁻², un taux de HMDSO de 10 ppm. Les positions d'analyse correspondent à un temps de résidence de 30 ms. Ainsi, les énergies sont respectivement de 2, 6 et 10 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹, soit des énergies tout à fait comparables au cas précédent. En conséquence, les spectres ATR-FTIR sont tout à fait similaires à ceux présentés sur la Figure IV-16, avec une présence forte d'éléments carbonés, qui s'atténue au fur et à mesure de l'augmentation de l'énergie mais qui est toujours présente.

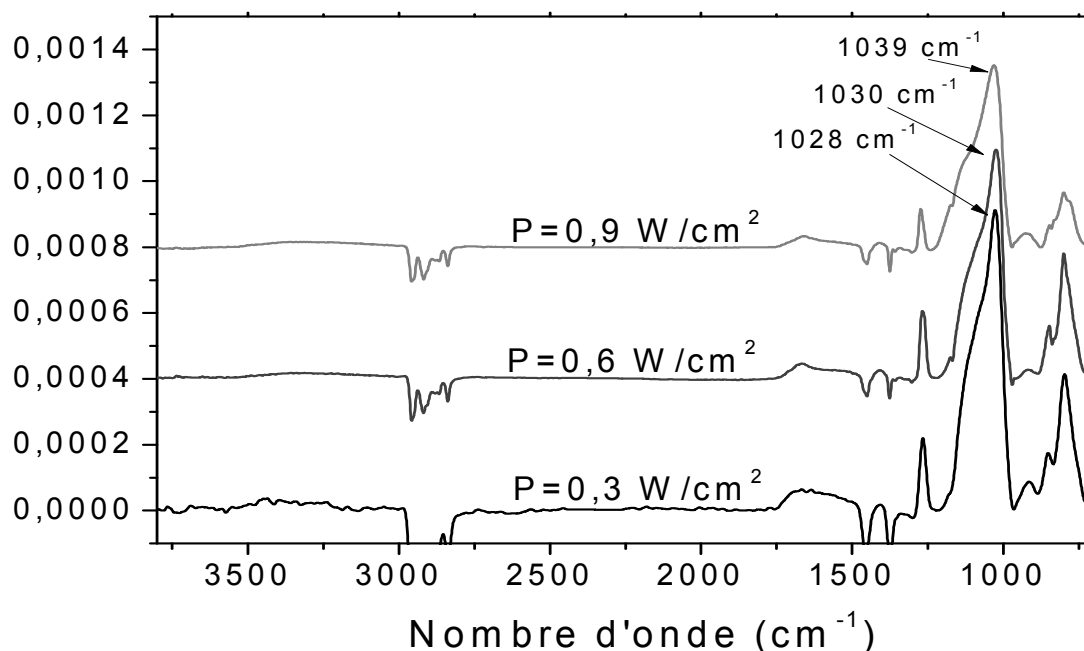


Figure IV-20 : Spectres d'absorption ATR-FTIR des films déposés sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N₂O, normalisés par rapport à l'épaisseur - étude en fonction de la puissance dissipée dans la décharge pour un temps de résidence de 30 ms

La puissance maximale permettant de garder une décharge homogène étant dans nos conditions voisines de 1 W.cm⁻², nous avons ensuite cherché à augmenter l'énergie par ppm de HMDSO en diminuant la quantité de précurseurs gazeux introduits dans le mélange plasmagène à puissance constante (égale à 0.6 W.cm⁻²). Pour ce faire, les quantités de HMDSO et de N₂O (flux d'hélium 4 L.min⁻¹) ont été divisées par 3, ramenant ainsi les quantités introduites égales à 3.3ppm pour le HMDSO et à 80ppm pour le N₂O.

La Figure IV-21 présente un zoom du spectre d'absorption ATR-FTIR dans la zone 1300 à 900 cm⁻¹. Ce spectre est réalisé à la position d'analyse correspondant à un temps de résidence de 30 ms, soit pour une énergie de 18 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹.

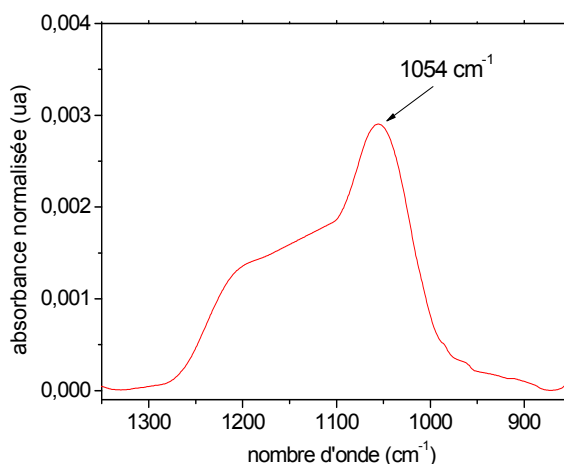


Figure IV-21 : Spectre d'absorption ATR-FTIR du film déposé sur polypropylène en mélange He/HMDSO/N₂O, normalisé par rapport à l'épaisseur - étude pour 3.3 ppm de HMDSO et pour un temps de résidence de 30 ms.

D'une part, on note très clairement l'absence de la bande d'absorption à 1263 cm⁻¹ (élongation de Si-CH₃), et d'autre part, la position du pic (1054 cm⁻¹) est fortement décalée vers les plus grands nombres d'ondes par rapport aux analyses faites pour des énergies plus faibles.

La Figure IV-22 présente les analyses chimiques élémentaires des dépôts réalisés avec 3.3 ppm de HMDSO, pour deux temps de résidence, correspondant respectivement à 10 et 30 ms, soit pour des énergies de 6 et 18 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹. Les analyses ont été effectuées avant et après abrasion de l'extrême surface.

En premier lieu, il est intéressant de constater que la composition chimique du dépôt en extrême surface pour 3.3 ppm et 10 ms, *i.e.* E=6 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹, est tout à fait comparable à celle obtenue pour des dépôts avec 10 ppm de HMDSO et 30 ms de temps de résidence (Figure IV-19), *i.e.* également E=6 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹, appuyant ainsi la pertinence du paramètre "énergie par ppm de HMDSO" comme paramètre de comparaison entre les conditions de dépôt.

Ensuite, il est clair que le film déposé pour l'énergie la plus forte (E=18 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹ pour un temps de résidence de 30 ms) est beaucoup plus oxydé que les films déposés jusqu'alors avec des énergies plus faibles, en accord avec la position du pic de stretching Si-O-Si présenté sur la Figure IV-22. Ainsi, après abrasion, la couche est de type a-SiO_{2,27}:H (Si 30.2%, O 68.6%, C 0.6%, N 0.6%) avec une très faible contamination carbonée, donc de composition similaire aux films déposés avec la DTPA, mais pour des énergies beaucoup plus importantes.

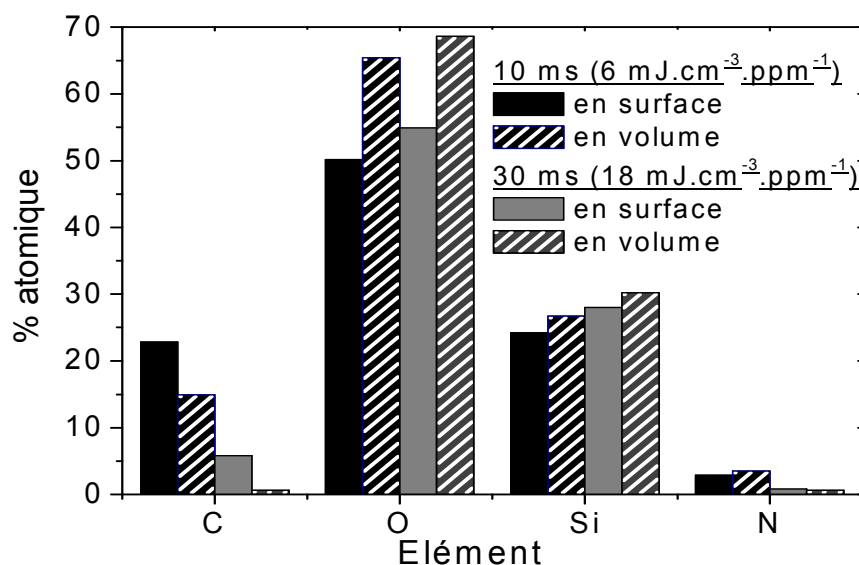


Figure IV-22 : Etude de la composition élémentaire par XPS des films déposés sur verre en mélange He/HMDSO/N₂O et pour 3.3 ppm de HMDSO, en fonction de la profondeur pour deux temps de résidence

Les mesures à haute résolution en surface et en volume de l'échantillon confirment les observations ci-dessus. En effet, à 10 ms la haute résolution a permis de mettre en évidence la coexistence des liaisons Si³⁺ et Si⁴⁺ ainsi que la présence des composantes C-Si et C-C dans le pic C1s, alors que pour 30 ms, les seules liaisons observées du Si2p concernent la forme Si⁴⁺ (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Formes chimiques du Si2p, C1s et N1s en fonction du temps de résidence, des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/N₂O

		Si2p			C1s					N1s		
		Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺	C-Si	C-C	C-N	C=O	O-C=O	N(CO) ₂	N-C=O	N-C
Surface	10ms		10.3	13.9	11.4	6.7	2.3	1.1	1.1	1.5	1.1	0.4
	30ms			28.0	-	4.6	0.7	0.2	0.3	-	0.2	0.1
Volume	10ms	0.9	9.2	16.7	9.5	2.3	1.9	0.6	0.6	-	1.0	2.5
	30ms	0.4		29.8	-	0.5	0.1	-	-	-	0.0	0.1

Afin d'essayer d'améliorer l'oxydation de la couche et de se soustraire des contaminations azotées, nous avons remplacé le gaz oxydant N₂O par O₂, en prenant soin de conserver les paramètres électriques de la décharge constant (en particulier la puissance dissipée dans la décharge). De plus, la quantité d'atomes d'oxygène par molécule d'HMDSO a elle aussi été gardée constante. Ainsi, le mélange gazeux contient un rapport R=[gaz oxydant]/[HMDSO] égal à 12 dans le cas de O₂ contre 24 précédemment.

L'empreinte chimique, décrite par analyse ATR-FTIR, d'un dépôt obtenu dans un tel mélange He/HMDSO/O₂ (4L.min⁻¹/3.3ppm/40ppm) est présentée sur la Figure IV-23. Le point d'analyse correspond à un temps de résidence de 10 ms, soit une énergie E = 6 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹.

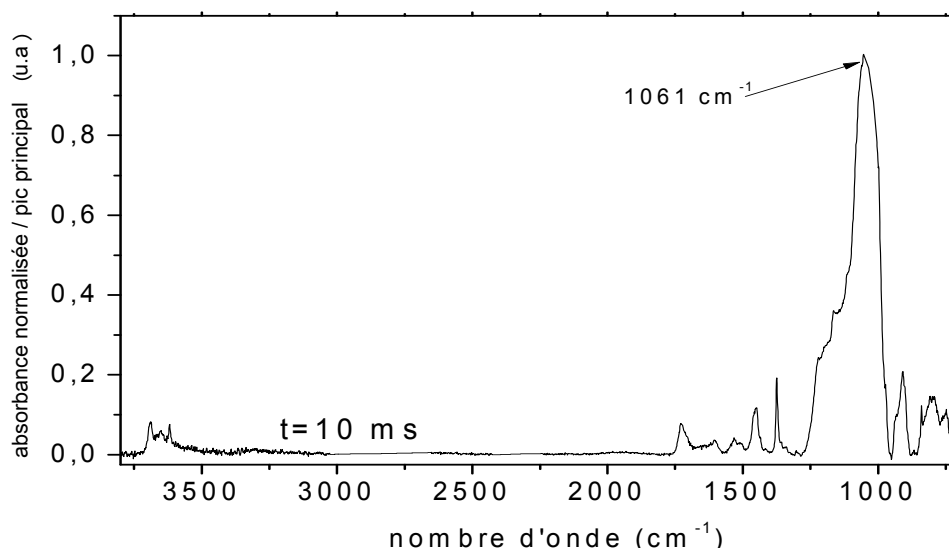


Figure IV-23 : Spectre ATR-FTIR d'un film déposé sur polypropylène en mélange He/HMDSO/O₂, et pour 3.3 ppm de HMDSO et $R=O_2/HMDSO=12$

Ce spectre est à comparer avec ceux présentés sur la Figure IV-16 et la Figure IV-20. Dans le cas présent, les seules bandes observées sont celles attribuées à la vibration bending et stretching de la liaison Si-O-Si, et aucunes bandes liées aux liaisons Si-CH₃ ne sont détectables. De plus la position du pic de stretching de la liaison Si-O-Si est située à 1061 cm⁻¹, ce qui témoigne d'un environnement inorganique.

La Figure IV-24 présente les analyses quantitatives obtenues par XPS en surface et en volume de la couche, pour des temps de résidence de 10 et 30 ms ($E=6$ et 18 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹). Aucune différence importante n'est observée entre les mesures faites avant et après abrasion chimique, si ce n'est une légère contamination en carbone en surface. On note également l'absence totale d'azote dans la couche aussi bien en volume qu'en surface.

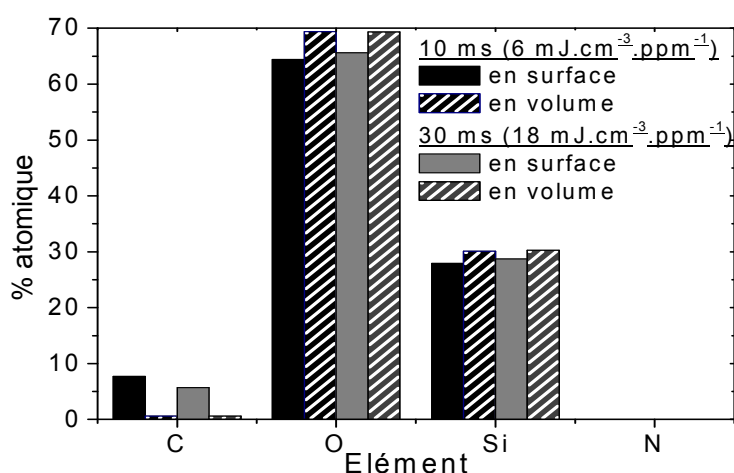


Figure IV-24 : Analyse XPS d'un film déposé sur verre en mélange He/HMDSO/O₂, et pour 3.3 ppm de HMDSO et $R=O_2/HMDSO=12$

Ainsi, en présence d'oxygène, la couche mince formée est un film inorganique composé d'une silice hydroxylée (a-SiO_x:H) légèrement sur-stœchiométrique a-SiO_{2.3}:H (O/Si=2.29) et ce dès une énergie

de 6 mJ.cm⁻³.ppm⁻¹. Concernant le silicium, les analyses XPS haute résolution, présentées dans le Tableau IV-4, révèlent, qu'avant ou après abrasion de la couche de contamination, seule la forme Si⁴⁺ est observée. La teneur en carbone est faible. Les concentrations en azote sont inférieures à la limite de détection de l'XPS (0.5 % atomique).

Tableau IV-4 : Formes chimiques de Si2p, C1s et N1s en fonction du temps de résidence et de la profondeur, des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/O₂

		Si2p			C1s					N1s		
		Si ²⁺	Si ³⁺	Si ⁴⁺	C-Si	C-C	C-N	C=O	O-C=O			
Surface	10ms	-	-	27.9	-	6.2	0.9	0.2	0.5	-	-	-
	30ms	-	-	28.7	-	4.7	0.7	-	0.4	-	-	-
Volume	10ms	-	-	30.1	-	0.4	-	-	-	-	-	-
	30ms	-	-	30.3	-	0.4	-	-	-	-	-	-

Ainsi, le mélange He/HMDSO/O₂ permet l'obtention d'une couche inorganique dont la stœchiométrie est très similaire à celle réalisée dans le cas de la DTPA, et ce pour des énergies par molécule de HMDSO comparables. Par contre, le mélange He/HMDSO/N₂O ne permet pas le dépôt d'une couche parfaitement inorganique que pour des valeurs plus élevées de l'énergie dissipée dans le gaz, et cela même si la quantité de O₂ injecté dans le mélange plasmagène est deux fois moindre que celle de N₂O. Ceci suggère donc un mécanisme de gravure moins efficace avec N₂O qu'avec O₂, ce qui a aussi été observé par Vinogradov *et al.* [90] et qui fera l'objet d'une discussion dans la section suivante.

III-3. Discussion

Nous allons au cours de cette section discuter sur les processus de dissociation de HMDSO qui ont lieu en DTPA (dans l'azote) et en DLPa (dans l'hélium). Puis, nous verrons comment la nature (chargée ou radicalaire) des espèces créées lors de la dissociation de HMDSO, contrôle le transport vers la surface. Pour finir nous analyserons l'influence des espèces oxydantes (N₂O et O₂) sur la formation des films dans les 2 décharges.

III-3-1. La dissociation de HMDSO

Les mécanismes de dissociation des précurseurs dépendent de la nature et des caractéristiques (densité, énergie etc.) des espèces dissociantes présentes dans la phase gazeuse.

Si leur énergie est suffisante, ces espèces contribuent aux processus de dissociation voire d'ionisation de la molécule HMDSO, assurant ainsi la formation de sous-produits de réaction non chargés (neutres) ou chargés (ions).

Afin de mieux appréhender ces deux processus, il est important de rappeler les énergies des liaisons dans la molécule de HMDSO (Figure IV-25) ainsi que l'énergie d'ionisation minimale : l'énergie de liaison entre le silicium et l'oxygène est de 8.3 eV, puis elle chute, entre le silicium et le carbone à 4.7 eV et à 3.5 eV entre le carbone et l'hydrogène. L'énergie d'ionisation minimale de HMDSO est quant à elle de 8.8 eV [190].

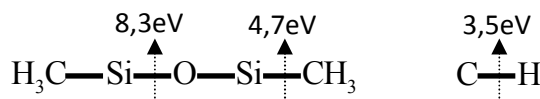


Figure IV-25 : Energies de liaisons de la molécule de HMDSO

a) La dissociation de HMDSO en DTPA

En DTPA, les espèces énergétiques susceptibles de dissocier la molécule de HMDSO sont les électrons et les molécules d'azote dans l'état métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Les travaux de modélisation réalisés par Ségur *et al.* [29] ont montré que dans la DTPA, la concentration des métastables est 10^5 fois plus élevée que celle des électrons. De plus, l'énergie moyenne de 6.3 eV des $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est bien plus importante que l'énergie moyenne des électrons (4 eV). Il est donc pertinent de considérer les métastables comme principaux acteurs de la dissociation.

Une simple comparaison des énergies de liaisons de la molécule de HMDSO avec les énergies de dissociation des métastables d'azote permet de supposer que ces derniers ne peuvent briser que les liaisons Si-CH₃ et C-H. De plus l'énergie de dissociation étant bien inférieure à l'énergie d'ionisation de HMDSO, il paraît clair que dans l'azote le processus d'ionisation est négligeable. La dissociation est donc principalement radicalaire.

b) La dissociation de HMDSO en DLPA

En DLPA, les espèces énergétiques sont les électrons et les métastables d'hélium $He(2^3S)$ et $He(2^1S)$. La densité électronique (10^{10} - 10^{11} .cm⁻³) est proche de la densité de métastables (10^{11} .cm⁻³) qui ont en revanche des énergies très élevées ($He(2^3S)$ (19.82 eV) et $He(2^1S)$ (20.61 eV)). L'un et l'autre peuvent donc être impliqués dans la dissociation des molécules de HMDSO, et étant fortement énergétiques, ils peuvent a priori briser toutes les liaisons de HMDSO et même permettre des réactions d'ionisation.

Vinogradov *et al.* [89] ont réalisé une étude par spectroscopie infrarouge de la phase gaz dans une DBD Ar/HMDSO à la PA. Même si les caractéristiques de la décharge utilisée diffèrent de celles utilisées dans notre étude, il est tout de même intéressant de se pencher sur les résultats qu'ils obtiennent puisqu'il s'agit d'un plasma d'HMDSO généré dans un gaz noble. Ils concluent ainsi principalement à la formation de trois radicaux, le PMDSO ((CH₃)₃SiOSi(CH₃)₂), le TriMS (CH₃)₃Si et le CH₃. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les mêmes sous-produits de réaction ont été observés par Raynaud *et al.* [93] dans un plasma micro-ondes, suggérant ainsi des processus de dissociation similaire dans les plasmas BP et PA. D'autres analyses comparatives de plasmas BP et PA, par chromatographie en phase gazeuse, ont été réalisées par Fornelli *et al.* [91], en sortie d'un plasma Ar/O₂/HMDSO. Leurs travaux ont là aussi révélé des phénomènes d'oligomérisation en phase gazeuse, aboutissant à la formation de radicaux massifs identiques en BP et PA, de type -CH-(CH₂SiO)_{n=1-4}-SiCH₃ et (CH₂SiO)_{n=3-4}.

Ceci étant, le fait que le gaz plasmagène soit dans notre cas de l'hélium, et non pas de l'argon, doit jouer un rôle, en particulier sur les processus d'ionisation Penning.

Basner *et al.* [190] ont étudié l'ionisation de HMDSO par impact électronique (5 à 100eV). Ils ont pu mettre en évidence, qu'une collision électronique permettait, par ionisation dissociative, la rupture

des liaisons Si-C dans la molécule HMDSO, assurant ainsi l'obtention d'espèces ioniques. Le Tableau IV-5 présente les sections efficaces d'ionisation partielle de la molécule de HMDSO [190] pour des énergies électroniques variant de 9.8 eV à 20 eV. Il apparaît ainsi que pour des énergies électroniques de l'ordre des énergies des métastables d'hélium (20 eV), l'ionisation dissociative crée préférentiellement un ion Si₂O (CH₃)₅⁺ et le radical CH₃, ainsi que d'autres espèces ioniques en quantités moindres. Foest *et al.*[46] suggèrent d'ailleurs que ces ions doivent jouer un rôle important dans les DBD en mélange He/HMDSO.

Tableau IV-5 : Section efficace d'ionisation partielle et totale (R.Basner *et al.* [190])

Énergie électronique (eV)	CH ₃ ⁺	SiC ₃ H ₉ ⁺	Si ₂ OC ₄ H ₁₁ ⁺	Si ₂ OC ₄ H ₁₃ ⁺	Si ₂ OC ₅ H ₁₅ ⁺	Totale
9.8					0.16	0.16
10					0.28	0.28
11					0.94	0.94
12					1.70	1.70
13					2.78	2.78
14					4.42	4.42
15					6.60	6.60
16	0.011				7.33	7.34
17	0.015	0.012	0.021		9.30	9.35
18	0.021	0.028	0.027	0.015	10.8	10.89
19	0.027	0.055	0.039	0.028	12.1	12.25
20	0.034	0.088	0.054	0.039	13.2	13.42

Ainsi, il est raisonnable de conclure que pour une DLPA dans l'hélium, la dissociation conduit à la fois à la production de radicaux neutres comme à BP et comme dans les décharges à base d'argon, mais également à la production de radicaux chargés.

III-3-2. Le transport vers la surface :

Une fois les radicaux (neutres ou chargés) créés, ils doivent être transportés à la surface pour donner lieu au dépôt.

A la PA, en raison des libres parcours moyen très courts, la chimie peut être contrôlée aussi bien par les réactions en volume que par les réactions en surface. En volume, le mode de transport jusqu'à la surface est contrôlés par la nature (radicalaire ou chargée) des sous-produits de réactions. Si les espèces sont neutres, leur déplacement est conditionné par une migration lente vers la surface : la diffusion. A l'inverse, si les sous-produits de réactions sont des espèces chargées, le mécanisme de transport qui conduit les espèces ioniques à la surface se fait sous l'influence du champ électrique. En effet, dans les gammes de fréquences de nos décharges (< 100 kHz), les électrons et ions suivent les oscillations du champ électrique. Les ions sont donc attirés par la cathode en quelques microsecondes.

a) Le mode de transport en DTPA

La Figure IV-26 présente les profils des dépôts, en fonction de la position, obtenus en DTPA avec (B) ou sans (A) espèces oxydantes.

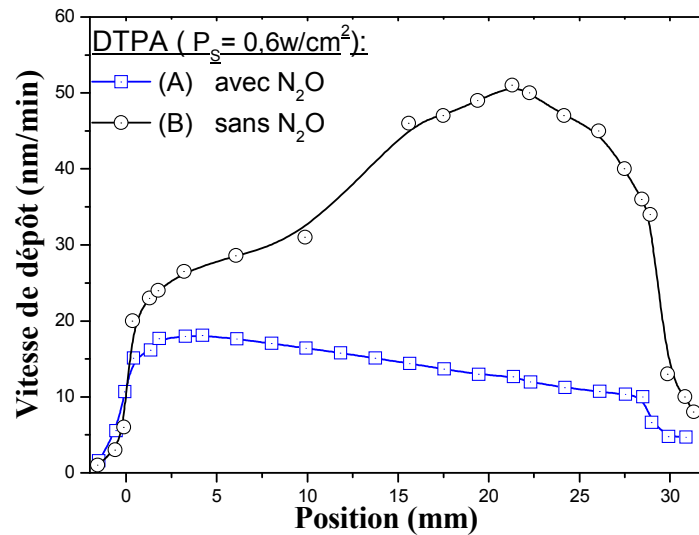


Figure IV-26 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre par DTPA – 10 ppm de HMDSO

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, le profil de dépôt obtenu dans le mélange N₂/HMDSO/N₂O a été étudié et simulé (Figure IV-27) par I. Enache au cours de sa thèse [88]. Ainsi, ce profil est le résultat d'une dissociation de la molécule HMDSO en radicaux neutres, radicaux diffusant ensuite vers la surface pour y coller. Il est important de mentionner que pour la puissance considérée, la variation de la fraction massique de HMDSO intégrée sur l'espace inter-électrode diminue de manière beaucoup plus prononcée (cf. Figure IV-28) que ne le fait le profil de vitesses de dépôt. Cette décroissance lente du profil de vitesse s'explique par le fait que le transport vers les parois est uniquement gouverné par la diffusion, très faible à la pression atmosphérique.

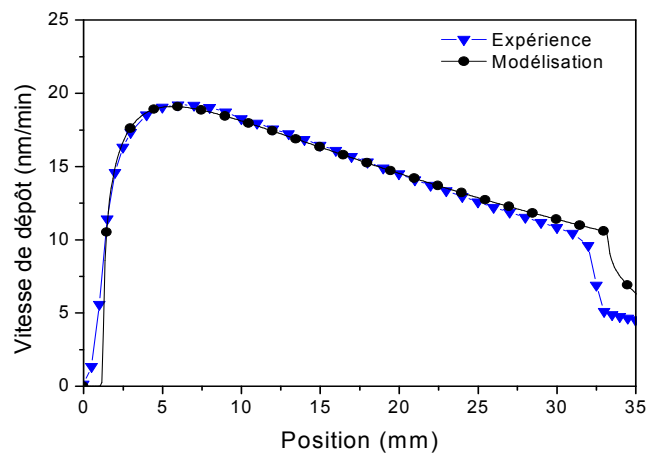


Figure IV-27 : Comparaison des profils expérimentaux et simulés dans la DTPA en N₂/HMDSO/N₂O [88]

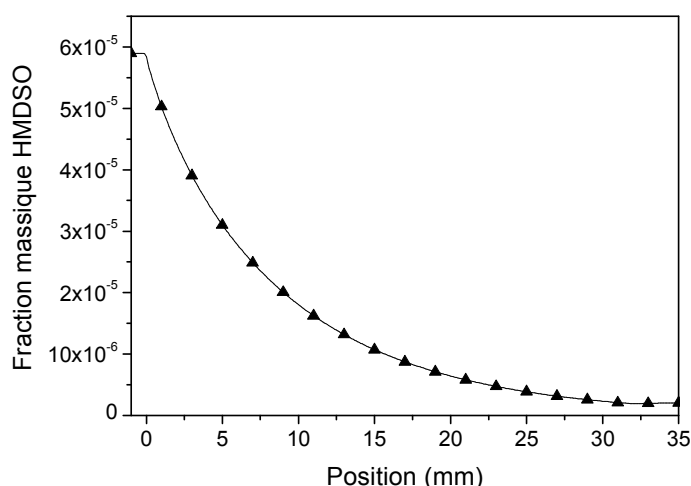


Figure IV-28 : Profils de la fraction massique de HMDSO intégrée sur l'espace inter-électrodes en fonction de la position dans le cas de la DTPA en N₂/HMDSO/N₂O pour une puissance dissipée de 0.66 W.cm⁻² [88]

En ce qui concerne le mélange N₂/HMDSO, le profil peut s'expliquer par la coexistence de 2 mécanismes cinétiques distincts. L'un correspond à la dissociation radicalaire de HMDSO et au transport des radicaux vers la surface par diffusion comme dans le cas précédent, auquel s'ajoute la contribution de réactions d'oligomérisation conduisant à la formation de produits plus complexes en sortie de décharge. La Figure IV-29 représente de manière schématique la contribution possible de ces 2 mécanismes.

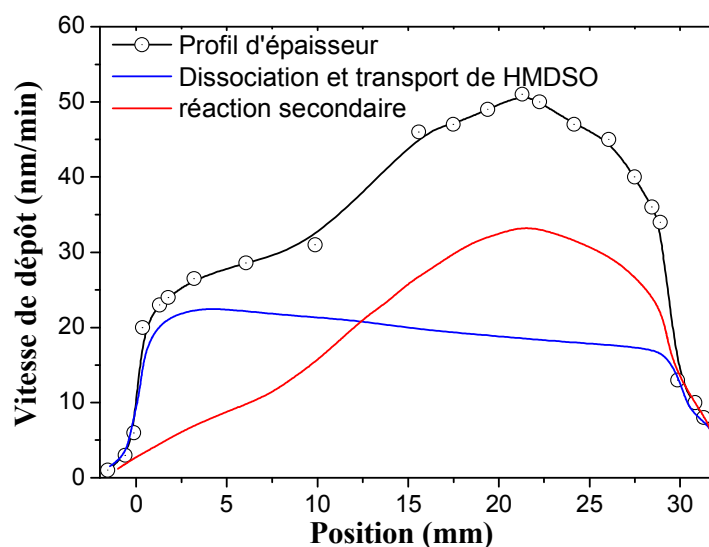


Figure IV-29 : Représentation schématique de la contribution des deux mécanismes de croissance au profil de vitesse de dépôt obtenue en DTPA en mélange N₂/HMDSO

b) Le mode de transport en DLPA

La Figure IV-30 présente les profils des dépôts obtenus en DLPA avec (C) ou sans (D) espèces oxydantes.

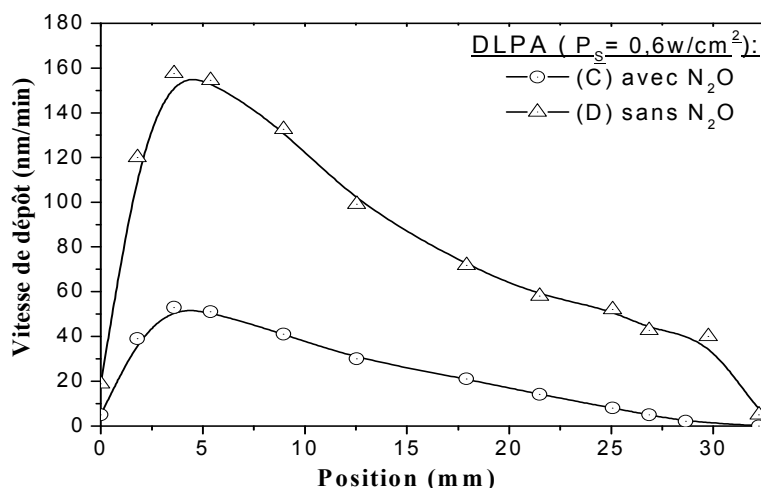


Figure IV-30 : Profils de vitesse de dépôts obtenus sur verre par DLPA – 10 ppm de HMDSO

A l'inverse de la DTPA, la position du maximum de vitesse de dépôt n'est ici pas influencée par la présence ou non d'espèces oxydantes. De plus, les profils de dépôt révèlent une décroissance très prononcée, facilement assimilable à une exponentielle pour l'échantillon (D). Ainsi, la forme de la décroissance se rapproche beaucoup plus de l'évolution attendue de la fraction massique de HMDSO en phase gaz, ce qui laisse supposer la contribution d'un mécanisme rapide des espèces produites dans la phase gaz vers la surface, cohérentes avec une contribution des ions au dépôt.

III-3-3. Les processus d'oxydation

Aussi bien à la BP qu'à la PA, l'ajout d'une espèce oxydante (N₂O ou O₂) dans le mélange plasmagène, a pour finalité d'assurer la gravure des éléments carbonés.

a) Les processus d'oxydation en DLPA

Les mesures de composition par XPS présentées dans le Chapitre IV : III, ont montré que pour des positions d'analyses correspondant à une énergie de $6 \text{ mJ.cm}^{-3}.\text{ppm}^{-1}$, le mélange He/HMDSO/N₂O (R=24) ne permettait pas une décarbonification totale, alors que le mélange He/HMDSO/O₂ (R=12) aboutissait à une couche inorganique. Au premier abord, cette différence peut paraître surprenante, dans la mesure où la même quantité d'oxygène atomique est introduite dans les 2 cas.

Cependant, les processus de dissociation de N₂O et de l'O₂ sont susceptibles d'expliquer cette différence. En effet, alors que la dissociation de O₂ ne peut que conduire à la production d'oxygène atomique, dans le cas du N₂O, le chemin de dissociation prépondérant est fonction de l'énergie de la particule incidente. Pour de faibles énergies, la dissociation conduit à N₂ + O [191], alors que pour de plus fortes énergies (supérieures à 5 eV) la dissociation peut conduire également à NO + N. Ainsi, dans le cas d'une décharge d'hélium, la production d'oxydes d'azote est très probable. NO étant un oxydant moins puissant que O, ceci peut expliquer la raison pour laquelle la décharge en He/HMDSO/O₂ est plus efficace que celle en He/HMDSO/N₂O pour obtenir un film inorganique.

b) Les processus d'oxydation en DTPA

Dans l'azote, seul l'espèce oxydante N₂O a été utilisée, ce dernier se dissocie principalement suivant [192]:



Eventuellement suivi de la réaction [192] :



Les mesures de composition par XPS présentées dans le Chapitre III : III-3, ont quant à elles montrées que le mélange N₂/HMDSO/N₂O assurait l'obtention d'une couche parfaitement inorganique et ce dès les faibles énergies par ppm de HMDSO. Ceci semble contradictoire avec les résultats décrits précédemment dans le mélange He/HMDSO/N₂O. Ceci est peut-être à corréluer au mécanisme de transport vers les parois, contrôlé par la diffusion dans le cas de l'azote, et plus rapide pour l'hélium. En effet, dans l'azote, du fait que le transport est lent, pendant leur transport, les radicaux issus de la dissociation de HMDSO sont susceptibles de subir de nombreuses nouvelles dissociations en volume. Cette migration lente est donc peut-être à l'origine de la formation de précurseurs de dépôts de plus faibles poids moléculaires que pour la décharge d'hélium.

III-4.Conclusions

Les travaux effectués dans ce chapitre ont pour but une meilleure compréhension des mécanismes régissant le dépôt en DLPA. Pour ce faire la phase gaz a été analysée par Spectroscopie d'Emission Optique et la phase solide par XPS, ATR-FTIR et profilométrie mécanique.

L'étude de la phase plasmagène permet l'identification de nombreuses espèces chimiques émissives. Une différence majeure avec les spectres obtenus dans la décharge d'azote est la présence importante d'espèces ioniques. Ceci est à relier au niveau énergétique important des métastables d'hélium qui sont susceptibles d'ioniser, par effet Penning, toute impureté présente dans la décharge. On a ainsi pu détecter de très nombreuses espèces ioniques suggérant une forte participation des espèces chargées au dépôt.

L'étude des couches minces obtenues en mélange HMDSO/He, à partir d'analyses ATR-FTIR et XPS, ont mis en évidence une couche polymérique de type a-SiO_xC_yH, similaire aux dépôts d'HMDSO obtenus en basse pression. Une incorporation d'éléments azotés a également été mise en évidence et a été reliée à une production de N₂⁺ par ionisation Penning, observée par SEO.

L'ajout de l'espèce oxydante N₂O dans le mélange plasmagène a permis l'observation d'une meilleure oxydation des espèces carbonées. Cependant les analyses physicochimiques par ATR-FTIR et XPS ont révélé la persistance de marqueurs carbonés et azotés décroissants avec le temps de résidence. Bien qu'une diminution de la quantité de HMDSO jusqu'à 3.3 ppm ait permis une inorganicité presque totale en sortie de décharge, une incorporation de carbone reste cependant présente pour les faibles temps de résidence. Le remplacement de l'espèce oxydante N₂O par O₂ a permis le dépôt d'une couche inorganique similaire à celle obtenue dans l'azote quelque-soit la position dans la décharge.

Suite à ces observations, une discussion, basée sur une étude profilométrique et bibliographique, a été entreprise afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt associés à la DTPA et à la DLPA.

En DTPA, les métastables N₂(A³Σ_u⁺), du fait de leur énergie inférieure à l'énergie de dissociation de HMDSO, ne permettent qu'une dissociation radicalaire. Les radicaux ainsi formés dans le volume vont migrer vers la surface contrôlés par un transport lent, la diffusion. L'hypothèse que les sous-produits de réaction subissent de nombreuses dissociations durant leur transport vers la surface a été émise afin d'expliquer l'obtention d'une couche parfaitement inorganique avec l'ajout de N₂O.

En DLPA, le niveau élevé des métastables permet une dissociation radicalaire et ionique du précurseur HMDSO. Ces derniers, influencés par le champ électrique, vont être attirés vers la surface. Ce transport rapide permet d'expliquer les profils de vitesses de dépôts observés avec ou sans espèces oxydantes. Pour expliquer la meilleure inorganicité des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/O₂ par rapport à ceux obtenus en He/HMDSO/N₂O, nous avons suggéré la production d'oxydes d'azote dans le mélange He/HMDSO/N₂O, oxydant moins efficace que l'oxygène atomique.

Chapitre V : Etudes et applications des multicouches
déposées par Décharge de Townsend à la Pression
Atmosphérique

Chapitre V : Etudes et applications des multicouches déposées par Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique

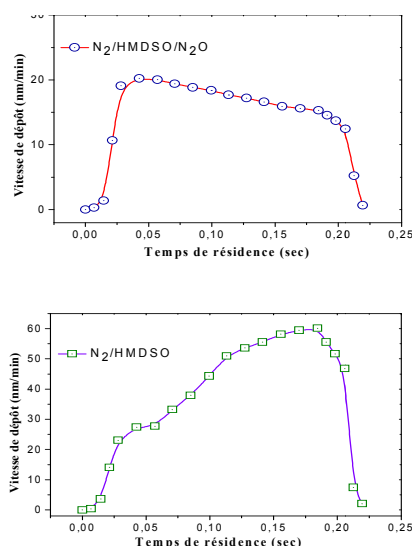
Ce chapitre présente des applications potentielles des couches minces siliciées obtenues à partir du procédé utilisant la Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA). Afin de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces, la solution que nous avons retenue a été le défilement continu de l'échantillon dans la décharge. Ce défilement du substrat assure un dépôt d'une épaisseur et d'une composition chimique uniforme sur l'ensemble de la zone de dépôt.

Deux applications seront envisagées, d'une part les multicouches à vocation barrière, et d'autre part l'intégration d'une couche organique azotée dans la réalisation de films anti-buées. Dans un premier temps nous présenterons les particularités des dépôts réalisés "en défilement" par rapport aux dépôts obtenus en "statique". Puis, nous étudierons une bicouche organique/inorganique sur substrat polymère qui est la structure de base des multicouches déposées par la suite. Pour ce faire, des analyses de profil de composition par ToF-SIMS et XPS seront présentées. Ensuite, nous présenterons une étude des propriétés barrières des couches minces obtenues à l'aide de mesures de perméation de O_2 . Pour finir, nous verrons que la couche organique déposée en DTPA présente des caractéristiques intéressantes pour être intégrée dans un empilement multicouche à vocation antibuée.

I. Du dépôt en statique aux dépôts en défilement

Les courbes présentées sur la Figure V-1 (a) rappellent que, dans la configuration de notre cellule de décharge, les dépôts obtenus en statique présentent un gradient de vitesse de dépôts en fonction du temps de résidence.

(a)



(b)

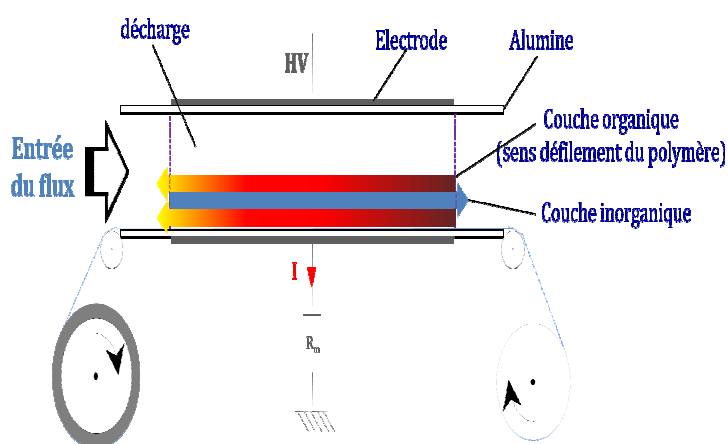


Figure V-1 : (a) Profil de dépôts en fonction du temps de résidence en mode "statique" (b) Cellule de décharge en mode "défilement"

De plus, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de la couche organique déposée par DTPA en mélange N_2 /HMDSO, la variation d'épaisseur est associée à une variation de composition chimique du dépôt en fonction du temps de résidence dans la décharge.

L'utilisation d'un système de défilement permet de s'affranchir de ces gradients d'épaisseur et de composition. En effet, cela permet de moyenniser les vitesses du profil de dépôt, et pour les films réalisés à partir de HMDSO et sans espèces oxydantes, cela permet le passage d'un gradient de composition en fonction de la position (en statique) à un gradient de composition en fonction de la profondeur (en défilement). De plus, le système de défilement du film permet de se rapprocher des conditions d'utilisations industrielles.

Dans cette étude, les dimensions des électrodes ont été choisies égales à 5.5 cm perpendiculairement au flux de gaz, et de 2.8 cm dans le sens du flux (superficie $S = 15.4 \text{ cm}^2$). Cette configuration assure un dépôt d'une largeur de 5.5 cm et d'une longueur variable, fonction de "l'amplitude" du défilement (typiquement effectué sur 10 cm). Les paramètres de dépôts sont restés fixes afin que le contrôle de l'épaisseur des couches soit exclusivement imposé par la vitesse de défilement du substrat. Concernant les couches organiques, dont les vitesses moyennes de dépôt sont de l'ordre de $45 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ (cf. Chapitre 3), la vitesse de défilement a été fixée à $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette vitesse assure une épaisseur de dépôt théorique de 42 nm par passage sous les électrodes. Concernant les couches inorganiques ($V_{\text{dép}_\text{moy}} = 17.5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$), la vitesse de défilement du film a varié entre 1.2 et 0.4 cm/min suivant les conditions, ce qui assure des épaisseurs comprises entre respectivement 40 et 122 nm par passage.

Afin de réaliser les multicouches, plusieurs allers-retours sont effectués, le mélange gazeux injecté dans la zone de décharge pouvant ou non être modifiée entre chaque inversion du sens de défilement.

II. Etude des profils de composition chimique des multicouches sur polymère

Pour visualiser les effets du système de défilement sur la composition de la couche, nous avons effectué des analyses de profil de composition chimique en fonction de la profondeur, à l'aide de deux appareillages complémentaires.

D'une part, la spectroscopie de photoélectrons XPS en mode "profil" (alternance de cycles d'analyse et de cycles d'abrasion) a permis l'étude d'un système tri-couches déposé sur un substrat polymère, la première sans gaz oxydant, le film défilant de la sortie de décharge vers son entrée (sens inverse du flux de gaz), la seconde en présence de N_2O , le film défilant de l'entrée vers la sortie, puis de nouveau une couche sans gaz oxydant, le film défilant à contre flux. Cet appareillage assure une étude quantitative des espèces élémentaires, à l'exception de l'hydrogène.

D'autre part, un appareillage type ToF-SIMS, là aussi utilisé en alternant des séquences d'acquisition et d'abrasion, a permis également l'obtention d'un profil. Nous nous sommes ici restreint à l'étude des deux premières couches (organique/inorganique). A l'inverse de l'XPS, le ToF-SIMS permet la détection de l'hydrogène, mais uniquement en valeur relative.

Dans les deux cas, la vitesse de défilement lors du dépôt de la couche inorganique a été choisie égale à 0.5 nm.min^{-1} (~ soit une couche d'environ 98 nm). Les résultats sont présentés sur la Figure V-2.

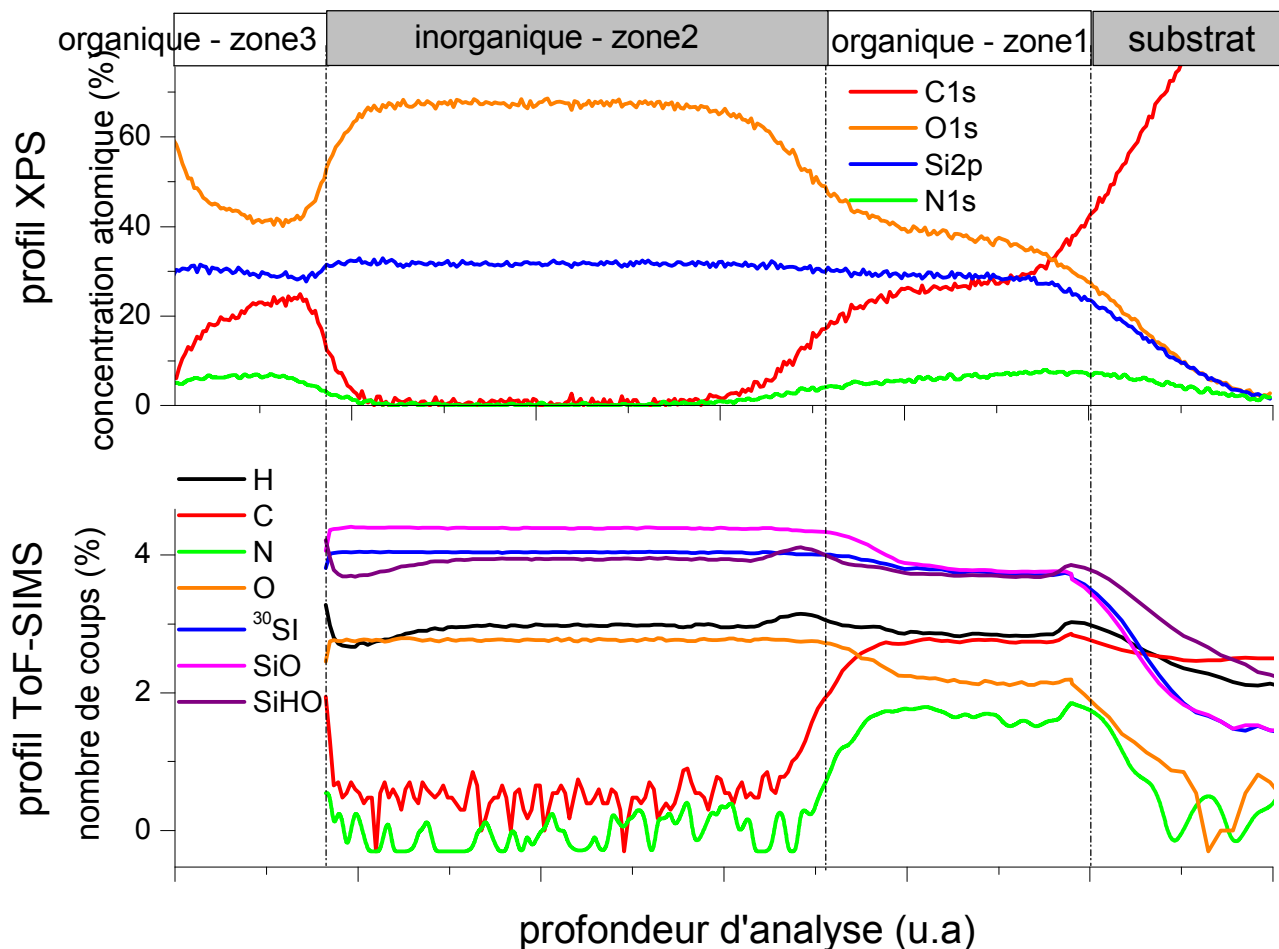


Figure V-2 : (a) Profils de composition chimique du système (PET/a-SiO_xC_yN_z:H/a-SiO_x:H/a-SiO_xC_yN_z:H) obtenus par XPS (b) profils de composition chimique du système PET/a-SiO_xC_yN_z:H/a-SiO_x:H obtenus par ToF-SIMS

L'étude du profil de composition par XPS en fonction de la profondeur nous permet de distinguer aisément le polymère substrat ainsi que les deux couches organiques séparées par la couche inorganique (Figure V-2-(a)). Les profils associés à ces différentes couches minces peuvent être corrélés au sens de défilement du substrat. Pour le dépôt de la première couche organique, le substrat traverse la décharge depuis la sortie vers l'entrée. Par conséquent le film déposé est de moins en moins riche en carbone et en azote et de plus en plus concentré en silicium et d'oxygène, à mesure que le substrat remonte dans la décharge, en accord avec les compositions chimiques déterminées en statique (Chapitre III : III-2). En partant de la surface polymère, on retrouve clairement ces variations (zone 1). Ce procédé permet donc, en modulant le sens de défilement de réaliser un gradient de composition dans le volume, assurant une transition entre le substrat polymère et la couche inorganique supérieure. Au retour, le substrat traverse la décharge N₂/HMDSO/N₂O depuis l'entrée vers la sortie. Le dépôt en statique étant homogène quel que soit le temps de résidence, on obtient un profil de silicium et d'oxygène parfaitement constant (zone 2). Finalement, le dépôt de la seconde couche organique s'effectuant dans le même sens que la première couche organique, on obtient à nouveau une augmentation du silicium et de l'oxygène et une diminution du carbone et de l'azote à mesure que l'on remonte vers la surface de la multicouche.

(zone 3). Les profils XPS permettent également de remonter à la stœchiométrie des différentes couches. Il est difficile de déterminer avec exactitude l'interface entre la première couche organique et le substrat polymère. Néanmoins, au centre de la zone 1 de la Figure V-2-(a), la composition est de type $\text{SiO}_{1.28}\text{C}_{1.02}\text{N}_{0.27}\text{H}$, soit similaire à la composition obtenue en statique (qui variait de $\text{a-SiO}_{1.15}\text{C}_{1.25}\text{N}_{0.36}\text{H}$ à $\text{a-SiO}_{1.28}\text{C}_{1.62}\text{N}_{0.68}\text{H}$ en fonction du temps de résidence). De même la stœchiométrie de la couche inorganique déposée en défilement est tout à fait comparable à la stœchiométrie du film statique : $\text{SiO}_{2.18}\text{H}$. Par contre, en ce qui concerne la seconde couche organique, le pourcentage d'oxygène dans la couche est toujours supérieur à celui d'une couche organique déposée en statique, puisque le minimum est de 40% alors que la concentration d'oxygène ne dépassait pas 30% en statique. Ce caractère organique moins marqué est probablement dû à une persistance d'espèces oxydantes dans la décharge lors du dépôt en mélange N_2/HMDSO .

Pour ce qui est des profils obtenus en ToF-SIMS sur une bicouche $\text{a-SiO}_x\text{H}/\text{a-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{H}$ déposée sur PET, la Figure V-2-(b) permet de suivre l'évolution de l'intensité des signaux attribués à plusieurs espèces (H, C, N, O, Si, Si-O, et Si-OH) en fonction du temps d'abrasion, lui-même fonction de la profondeur de mesure dans la couche. Comme pour le profil XPS, la nature différente des deux couches déposées sur PET peut être clairement identifiée. La première couche, SiO_x , est essentiellement composée de Si, O et H et contient peu de carbone et d'azote. La proportion relative des différents éléments est constante sur l'épaisseur de la couche, si ce n'est un léger appauvrissement en hydrogène et en Si-OH sur l'extrême surface. A l'opposé, on observe un pic d'hydrogène et de Si-OH à l'interface avec la deuxième couche, $\text{a-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{H}$. Cette dernière est caractérisée par la présence de carbone et d'azote. Bien que moins marqué qu'en XPS, l'intensité des signaux, à l'exception du carbone, montrent une légère décroissance, en particulier en ce qui concerne le signal dû au silicium. Ici également, cette décroissance du rapport Si/C est en accord avec les variations observées en fonction de la position dans la zone de décharge dans le cas d'un dépôt en statique.

On observe, enfin, la présence d'un pic à l'interface avec le PET pour les signaux de l'hydrogène, de Si-OH, de C et de N. De plus, nous notons une forte modification du film PET en surface lors du dépôt de la couche organique.

III. Etude des propriétés barrières

III-1. Pouvoir barrière des monocouches

Avant d'étudier les propriétés barrières des multicouches, il est important de les étudier les unes indépendamment des autres. Ainsi, nous investiguerons dans cette partie les propriétés barrières des monocouches organiques et inorganiques.

Les propriétés barrières des couches déposées sur film PET ont été déterminées par des mesures de perméation en utilisant un appareillage Mocon OxTran 2.61, qui mesure le taux de transmission de l'oxygène (OTR : Oxygen Transmission Rate) à travers le film (recouvert ou non d'une couche barrière). Une grandeur utile pour cette étude est le facteur d'amélioration du pouvoir barrière (BIF : Barrier Improvement Factor) qui représente le rapport entre l'OTR "substrat + couche barrière" sur l'OTR du substrat seul. Il caractérise donc l'amélioration amenée par la couche barrière.

Suite aux mesures des performances barrières effectuées sur ces monocouches, il s'est avéré que le dépôt de la couche inorganique directement en contact avec le film polymère a conduit à une détérioration du pouvoir barrière du polymère, se traduisant par une diminution du pouvoir barrière par rapport au polymère seul (*i.e* BIF < 1). D'après la littérature, un tel phénomène peut aussi être observé dans le cas d'un dépôt réalisé à basse pression et il ne semble donc pas lié spécifiquement à la décharge utilisée. Notons cependant que le dépôt d'une couche inorganique directement sur PET par DBD à pression atmosphérique pour la réalisation de couche barrière a d'ores et déjà donné des résultats plus satisfaisants [91]. Ainsi, le phénomène observé dans notre cas pourrait être dû à la qualité intrinsèque du film PET utilisé, ou alors au système de défilement induisant trop de contraintes mécaniques par exemple.

La même étude a été réalisée en déposant uniquement une couche organique. Il s'est avéré que le dépôt de 50 nm d'une telle couche sur le film PET est quant à lui beaucoup moins agressif et conduit à un BIF voisin de 1, c'est-à-dire qu'il ne change pas les performances du PET initial. Néanmoins, cette couche peut servir à la fois de protection du film PET lors du dépôt de la couche inorganique qui devra assurer la fonctionnalité barrière et aussi d'interface entre le polymère et la couche inorganique pour réduire les contraintes mécaniques éventuelles.

Ainsi, afin de s'affranchir au maximum du phénomène de détérioration du substrat PET, ce dernier est tout d'abord toujours "protégé" par le dépôt d'une couche organique $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$, avant le dépôt d'une couche inorganique $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Pour ce faire, le dépôt est effectué en faisant défiler le substrat PET dans la zone de décharge : lors du premier passage, la couche organique est déposée, avant le dépôt d'une monocouche inorganique lors du second passage (en ajoutant le gaz oxydant N_2O dans la décharge).

III-2. Epaisseur critique des systèmes (PET/organique/inorganique)

Afin d'atteindre des BIF élevés, la solution généralement adoptée consiste en un dépôt multicouches. L'idée est d'éviter de propager les défauts (toujours existants lors d'un dépôt par plasma) sur toute l'épaisseur d'un dépôt unique [193]. Ceci étant, il est important que chaque couche possède un pouvoir barrière suffisant. Pour ce faire, il est nécessaire que la couche ait une épaisseur supérieure à une épaisseur "critique". Dennler *et al.* [116] ont ainsi montré, en étudiant les premiers instants de la croissance de couches SiO_x et SiN sur polymère, que la couche se présente initialement sous forme d'îlots qui coalescent à $d=d_c$ pour former une couche continue, et que la valeur de d_c est fonction du procédé utilisés (RF ou RCER). Au dessus de cette épaisseur, la perméation est rapidement gérée par les défauts [116] et la courbe donnant l'OTR (ou le WVTR) en fonction de l'épaisseur reste constante [194]. Au-delà d'une certaine épaisseur, l'OTR (ou le WVTR) remonte en raison d'un niveau de contrainte trop élevé [194, 195]. Comme nous pouvons le voir sur la Figure V-3, pour les principaux procédés de dépôt, l'épaisseur critique est typiquement comprise entre 5 nm et 100 nm. Nous avons donc cherché à déterminer précisément cette épaisseur critique dans le cas des dépôts réalisés par DTPA.

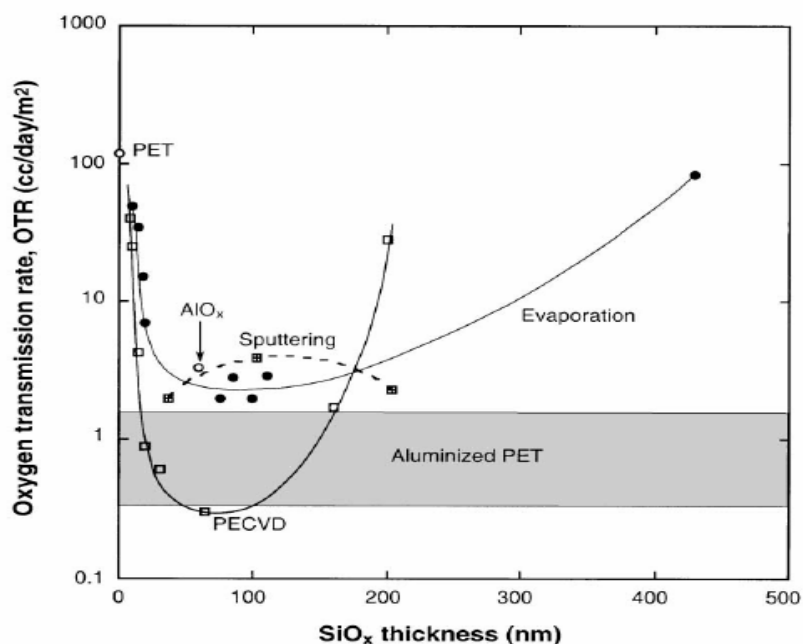


Figure V-3 : OTR d'une couche SiO_x et AlO_x sur PET en fonction de l'épaisseur pour différents procédés de dépôts [194]

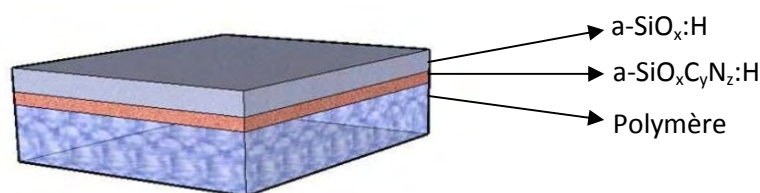


Figure V-4 : Représentation schématique du système multicouche dans le cas de la décharge en atmosphère d'azote

La Figure V-5 représente le taux de transmission de l'oxygène (OTR) en fonction de l'épaisseur de la couche barrière a-SiO_{2.2}:H d'un système PET/a-SiO_xC_yN_z:H/a-SiO_{2.2}:H (Figure V-4). Le film PET est un film de 50 µm d'épaisseur, présentant un OTR initial de l'ordre de 30 cm³.m⁻².24h⁻¹. L'épaisseur de 50 nm de la couche organique est toujours fixe, seule l'épaisseur de la couche a-SiO_x:H varie. Les mesures montrent qu'il faut une certaine épaisseur pour avoir un effet barrière. Sans couche a-SiO_{2.2}:H, l'OTR vaut 30 cm³.m⁻².24h⁻¹ (confirmant ainsi que la couche organique à l'interface avec le film PET n'a aucun pouvoir barrière). Pour de faibles épaisseurs de la couche siliciée, aucune amélioration du pouvoir barrière n'est mesurée. Puis le pouvoir barrière augmente fortement. Ce seuil semble se situer autour d'une épaisseur de 50 nm : c'est l'épaisseur critique pour notre couche barrière déposée par DTPA. Pour des épaisseurs au-delà de 50 nm, l'OTR se situe entre 3 et 6 cm³.m⁻².24h⁻¹ et ne semble plus évoluer. Notons que l'amélioration maximale du pouvoir barrière dans ces conditions est relativement faible (~10). L'épaisseur critique est dans la gamme de ce qui est généralement obtenu par PECVD (Figure V-3) même si elle est supérieure à celle mesurée par Dennler *et al.* [196] qui ont obtenu une épaisseur critique de 15 nm sur un PET de 13 µm (dépôt de SiO_x par PECVD RCER).

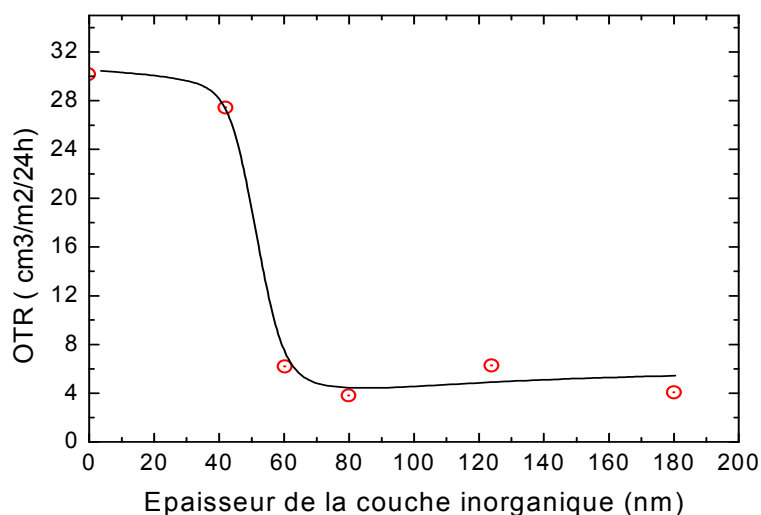


Figure V-5 : OTR en fonction de l'épaisseur de la couche $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ dans le cas d'une bicouche $a\text{-SiO}_xC_yN_z\text{:H}/a\text{-SiO}_x\text{:H}$ déposée sur PET

Cette valeur relativement élevée est probablement à relier à l'état de surface de la couche déposée. Ceci est illustré par la Figure V-6 qui représente une photographie obtenue par MEB d'une bicouche organique (480 nm) / inorganique (180 nm) déposée cette fois-ci sur substrat silicium. Il est surprenant de constater que la surface de la bicouche présente une forte rugosité alors qu'une couche inorganique déposée directement sur silicium présente une rugosité très faible (Figure III-9). Ainsi, la rugosité de surface observée dans le cas de la bicouche est à relier à la rugosité de la couche organique. En effet dans le cas d'une monocouche, la couche organique présente une structure très rugueuse (30 – 40 nm).

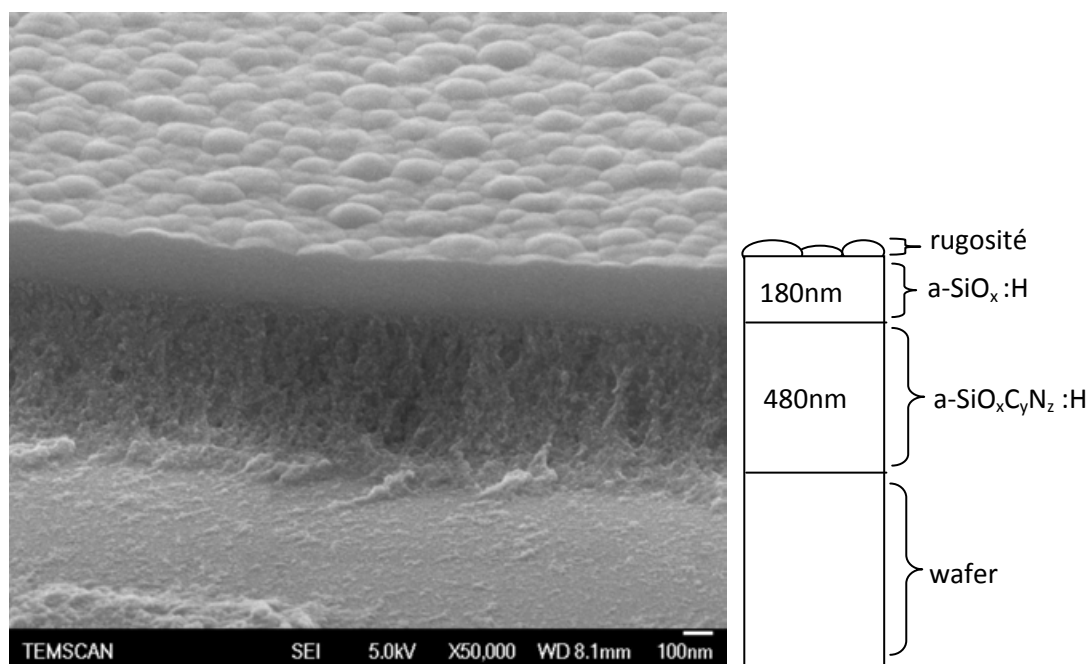


Figure V-6 : Photographies MEB d'une bicouche organique/inorganique obtenue sur un wafer de silicium

Après avoir mis en évidence ce phénomène dans le cas d'une bicouche déposée sur substrat silicium, nous avons mesuré la rugosité par AFM pour des couches déposées sur polymère (Tableau V-1). Comme on peut clairement le voir, la rugosité de la couche inorganique est fortement influencée par la présence de la couche organique.

Tableau V-1 : Rugosité moyenne mesuré par AFM

	Rugosité moyenne (nm)
PET vierge	5.9
PET/organique	38.8
PET/inorganique	6.3
PET/organique/inorganique	42.6

En effet, tandis que la couche PET/inorganique possède une rugosité de 6.3 nm, très proche de la rugosité initiale du PET, la bicouche présente une rugosité de 42.6 nm, supérieure même à celle de la couche organique seule qui est déjà très élevée (38.8 nm). L'épaisseur critique étant l'épaisseur pour laquelle une couche continue est obtenue ; il est probable que cette épaisseur doit être fortement influencée par la rugosité de surface, tel qu'illustré sur la Figure V-7. De plus, le fait de déposer la couche inorganique sur une couche rugueuse peut induire des défauts de croissance augmentant l'épaisseur critique et éventuellement diminuant les performances barrières intrinsèques de la couche inorganique. Premkumar *et al.* [152] ont, dans une moindre mesure, observé la même influence de la rugosité initiale du substrat sur la qualité de la couche SiO_x déposée.

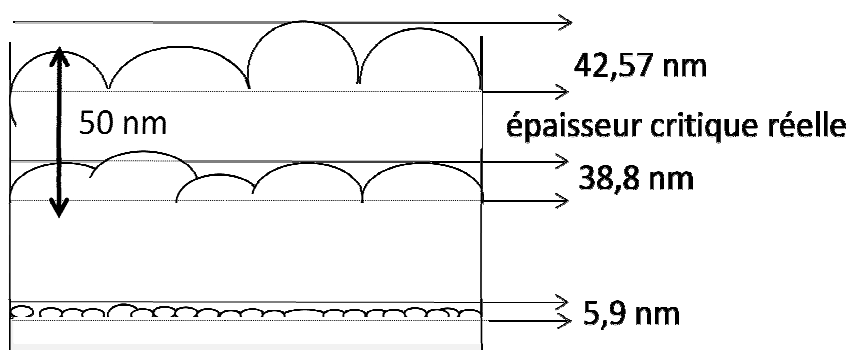


Figure V-7 : Schéma représentatif des rugosités de la bicouche PET/organique/inorganique

Cette notion d'interface est extrêmement importante dans les systèmes multicouches à vocation barrière [197]. Par exemple, Ubrig *et al.* [193] détournent ce problème d'interface à l'aide d'un traitement argon. Ce traitement permet de créer une interface claire entre les différentes couches, par une densification de $7\% \pm 2$ de la surface de chaque couche sur une épaisseur d'environ 6 nm. Cette densification permet de masquer une partie des défauts et ainsi de complexifier le chemin de diffusion des molécules de gaz. Ainsi, il est très probable que les performances de la couche inorganique puissent être fortement améliorées (diminution de l'épaisseur critique et augmentation du BIF) dans le cas du dépôt sur une couche de faible rugosité.

III-3. Empilement multicouches

Même si les performances intrinsèques du système bicouche de base peuvent faire l'objet d'améliorations, il nous a paru intéressant d'étudier l'évolution des performances barrières

d'empilements multicouches constitués par une succession de bicouches (Figure V-8). Les résultats sont synthétisés dans le Tableau V-2.

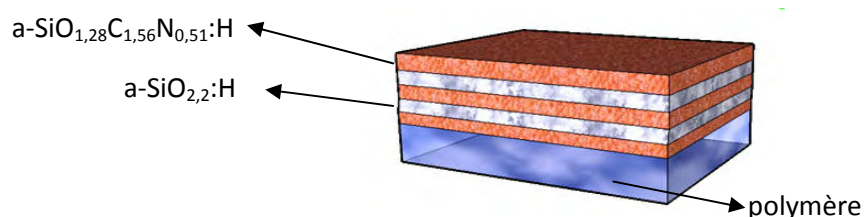


Figure V-8: Représentation schématique des deux systèmes multicouches élaborés dans le cas de la décharge en atmosphère d'azote.

Tableau V-2 : performances barrières de multicouches

Echantillon	BIF O ₂	Épaisseur totale des couches inorganiques (nm)	Épaisseur totale des couches déposées (nm)
inorganique/organique/PET	11	50	100
organique/(inorganique /organique) ₂ /PET	22	100	250
organique/(inorganique /organique) ₃ /PET	25	150	350
(inorganique / organique) ₅ /PET	30	250	500

Ainsi, comme nous pouvons le voir, les mesures montrent une augmentation des performances barrières avec l'augmentation du nombre de bicouches déposées. En effet, le passage du PET vierge + couche organique à la multicouche (inorganique/organique)₅/PET a permis de gagner un facteur barrière de BIF 30 ce qui conduit au final à un OTR de 0.97 cm³STP.m⁻².24h⁻¹.

III-4.Synthèse

Si les performances obtenues sont prometteuses compte-tenu du développement très récent du procédé de dépôt basé sur la DTPA, elles sont encore très insuffisantes pour envisager la protection de dispositifs actifs tels que les cellules photovoltaïques organiques [193]. Néanmoins, les taux de transmissions obtenus commencent à être compatibles avec des applications agroalimentaires [194, 198].

Comme discuté précédemment, les interfaces entre chaque couche doivent faire l'objet d'une attention particulière afin d'éviter la propagation de défauts d'une couche à la suivante. Pour se faire, un post-traitement entre chaque couche pourrait être envisagé. Ceci étant, les performances intrinsèques de la couche inorganique doivent aussi être augmentées, les sources de dégradation des propriétés barrières étant très nombreuses. En effet, la morphologie du dépôt, les propriétés mécaniques, l'épaisseur du dépôt, la densité ou encore la présence d'impuretés dans le dépôt sont des sources potentielles de réduction des propriétés barrières [199, 200]. Une voie consisterait à chauffer légèrement (<80°C) le substrat pendant le dépôt. En effet, les essais de recuits thermiques

(cf. Chapitre III) des couches déposées ont d'ores et déjà montrés un effet important sur la densification des couches ce qui est favorable à l'augmentation des performances barrières. Rappelons qu'à ce jour, les dépôts sont réalisés à température ambiante, ce qui induit, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la forte incorporation de liaisons OH, nuisible aux performances barrières, dans les dépôts.

IV. Application aux films antibuées

Les matériaux thermoplastiques, tels que le polycarbonate, ont pris une place prépondérante dans de nombreuses applications, comme substituant du verre. C'est le cas, par exemple, dans le domaine de l'optique ophtalmique. L'intérêt principal de ces matériaux thermoplastiques est qu'ils sont plus légers, d'indice plus élevé et moins fragiles que le verre. Toutefois, l'intérêt de ces matériaux se limite exclusivement à une utilisation comme substrat car ils ne possèdent aucune propriété ophtalmique intrinsèque telle que les propriétés antireflets, anti-poussières, antirayures voire antibuées. Une solution connue à ce verrou technologique est de recouvrir le film polymère d'un film multicouche, dont chaque dépôt intègre une propriété ophtalmique. Parmi les propriétés optiques recherchées, les propriétés antibuées sont sujettes à de nombreuses études. Les propriétés hydrophiles peuvent être obtenus, par exemple, par des polymères ou des monomères contenant des fonctionnalités hydrophiles, telles que les liaisons hydroxyle (OH) ou des groupes carboxyles (COOH, COOR) sur la surface [201]. De tels revêtements sont obtenus avec le poly-(éthylène glycol) (PEG) [202, 203], le poly-(alcool de vinyle) (PVA) [202, 203], le poly-(acétate de vinyle) (PVAC) [204, 205], l'ester de cellulose ou d'éthers de cellulose [202, 204], de résine acrylique [202, 204, 206], des dérivés de glycidyle ou poly-(pyrrolidone de vinyle) (PVP) [202, 207, 208] ou des polymères complexes comme le poly-(diallyldiméthylammonium chloride), associé à du silicate de sodium [209]. D'autres méthodes pour empêcher la formation de buées impliquent l'utilisation d'oxydes comme la silice ou l'oxyde de titane [210], voir une nano-couche patternée déposée par plasma [211].

J'ai, pendant ma thèse, initié le rapprochement entre le Laboratoire d'Ingénierie de Surface (LIS) de Laval (Québec) et le Laboratoire PLASMA Conversion d'Energie (LAPLACE) de l'Université Paul-Sabatier de Toulouse dans l'objectif de réaliser des films multicouches rigides à vocation optique, présentant des propriétés anti-buées. Le LIS a en effet mis en place ces dernières années un revêtement polymère parfaitement transparent, déposé par spin-coating, possédant des propriétés anti-buées de qualité. Cependant, pour assurer l'accrochage de la couche rigide à la couche antibuée, ce film nécessite l'application d'un traitement visant à enrichir la surface en fonctions amines. Deux solutions peuvent ainsi être envisagée : (1) la fonctionnalisation par traitement plasma, afin de greffer des liaisons amines dans la couche rigide, (2) le dépôt d'un film supplémentaire contenant des fonctions amines.

La voie que nous avons choisie de retenir pour réaliser la jonction entre le polymère et la couche antibuée est celle du dépôt d'un film aminé par DTPA. L'intérêt de ce procédé réside dans le fait qu'il permet la réalisation de couches potentiellement apte à répondre au cahier des charges. En effet, la nature chimique de la couche organique, riche en fonctionnalité azotée et hydrogénée, étudiée au cours du Chapitre III, nous laisse espérer une concentration importante en fonctions aminées.

Nous allons dans un premier temps étudié spécifiquement la concentration d'amines présentes dans les couches déposées en DTPA, puis nous présenterons le protocole expérimental complet utilisé

pour réaliser les couches antibuées, avant d'évaluer dans une dernière partie les performances des empilements réalisés.

IV-1. Quantité d'amines dans les couches organiques et inorganiques déposées par DTPA

Nous avons vu précédemment (Chapitre III : III-2-3), à l'aide de mesure XPS, que la couche organique déposée par DTPA est riche en fonctionnalités azotées et hydrogénées. De plus, à partir d'analyses FTIR, la présence d'amines et des groupes amides dans la couche a été détectée. Cependant, si ces techniques d'analyses chimiques permettent de détecter la présence d'amines, elles n'en permettent pas la quantification. Chevallier *et al.* [212] ont mis en place une méthode de dérivation chimique utilisant le chlorobenzaldéhyde pour la détermination de la quantité d'amines présentes à la surface. Le Tableau V-3 présente cette quantité d'amines mesurées à la surface des couches de type $a\text{-SiO}_x\text{C}_z\text{N}_w\text{:H}$ et $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ déposée par DTPA, et à la surface de ces mêmes couches après un post-traitement par plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$, l'objectif étant de déterminer la couche la plus appropriée pour l'application visée. Le post-traitement est réalisé par DBDF à partir des travaux de Sarra-Bournet *et al.* [108] qui sont consacrés à la fonctionnalisation de groupements amines sur la surface de polymère dans une DBD à la pression atmosphérique en mélange $\text{N}_2\text{-H}_2$. Il est important de noter que les dépôts ont subi un vieillissement de sept jours, en atmosphère non contrôlée, avant d'être analysés. Le pourcentage de fonctions amines mesurés est donc plus faible que s'il l'était en sortie de réacteur, mais par contre ce pourcentage est a priori stable dans le temps et plus sujet à diminution.

Tableau V-3 : Composition élémentaire en survol XPS

	% C	% O	% Si	% N : (% NH_2)	C/Si	O/Si
PC/organique/inorganique	4.9	67.9	27.2	0 : (0)	0.18	2.49
PC/organique/inorganique/ $\text{N}_2\text{-H}_2$	7.3	65	25	2.7 : (0)	0.29	2.6
PC/organique/inorganique/organique*	36.4	27.6	13.7	21.3 : (2.3)	2.6	2.0
PC/organique/inorganique/organique*/ $\text{N}_2\text{-H}_2$	24.7	40.7	15.1	19.6 : (3.2)	1.6	2.6

Comme nous l'avons vu précédemment (Chapitre 3), dans le cas d'une couche inorganique, il n'y a pas d'azote greffé dans le dépôt, et donc pas d'amines non plus. De plus, si le post traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$ permet de greffer une très faible proportion d'azote en surface du film, la quantité d'amines reste en dessous des limites de détection ($< 0.1\%$).

Par contre, lorsque l'on rajoute une couche organique sur la couche inorganique, la dérivation chimique révèle 2.3 % d'amines sur l'échantillon. Un post-traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$ permet même d'augmenter légèrement cette valeur (de 2.3% à 3.2%). Néanmoins, en tenant compte des volumes de détection en XPS et en supposant une densité de la couche organique égale à 1.5 (chapitre 3), la quantité d'amines sur la couche organique (2.3%), sans post-traitement, correspond à une densité d'amines voisine de 2 amines.nm⁻², ce qui semble nettement suffisant pour la majorité des applications [108].

Ainsi, la couche choisie pour servir de couche d'accroche au film antibuée développé par le LIS est la couche organique déposée en DTPA.

IV-2.Réalisation des couches antibuées - Protocole expérimental

Les couches antibuées sont réalisées à partir de multicouches dont le protocole expérimental est décrit en détails en annexe (Annexe C : Réalisation des couches antibuées - Protocole expérimentale). Succinctement, la multicouche est déposée sur un substrat en polycarbonate (PC) en cinq étapes.

Etape 1 : La première couche est une couche organique $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$, qui assure la jonction entre le PC et la couche dure.

Etape 2 : Le revêtement dur choisi est une couche inorganique (silicium amorphe hydrogénée : $a\text{-SiO}_x\text{:H}$) déposée par DTPA. Cette couche ne joue aucun rôle dans les performances antibuées de l'empilement, mais assure un rôle de protection du substrat PC, par exemple lors des étapes ultérieures de dépôt à la tournette,

Etape 3 : La couche inorganique est recouverte d'une nouvelle couche organique ($a\text{-SiO}_x\text{C}_z\text{N}_y\text{:H}$) déposée en DTPA. C'est cette couche, dont la proportion d'amines a été estimée suffisante, qui sert de couche d'accroche au revêtement antibuée.

Etape 4 : Dépôt à la tournette du polyanhydride PEMA sur la surface aminée. Ce polyanhydride assure l'adhérence de la couche suivante.

Etape 5 : Dépôt à la tournette du polyalcool PVA sur la surface greffée polyanhydride. Il est bien connu que le facteur clé de la formation d'humidité sur une surface est dû à une énergie de surface faible. Le PVA possédant une chaîne à extrémité hydrophile (fonction hydroxyle OH). Ainsi, au lieu de former de la buée, l'eau forme une pellicule sur la surface du polymère.

IV-3.Propriétés des couches antibuées

Avant de nous intéresser aux propriétés antibuée, nous avons dans un premier temps vérifié les propriétés optiques des couches déposées. En effet, il est important pour les applications optiques d'éviter l'absorbance élevée de longueurs d'onde visibles. La transmission optique du revêtement dans la gamme spectrale de 300 à 500 nm est représentée sur la Figure V-9. Cette courbe de transmission est normalisée par rapport à celle du PC vierge, également représentée sur la figure. Pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm, les transmittances sont identiques avec et sans revêtement, et ne sont donc pas indiquées pour plus de clarté. Comme on peut clairement le voir, le revêtement antibuée, qui est composé de l'empilement de 5 couches, conserve plus de 93% de la transmission du PC vierge pour les longueurs d'onde supérieures à 380 nm, soit sur toute la gamme visible.

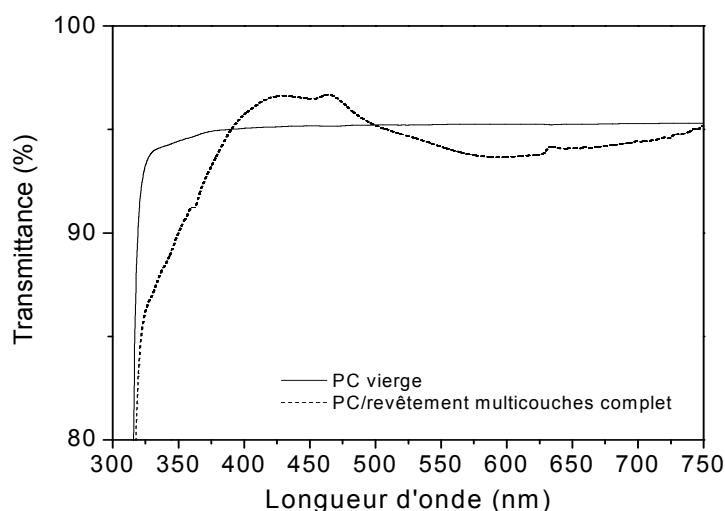


Figure V-9 : Spectres de transmission du substrat PC vierge et recouvert du revêtement antibuée

Afin d'évaluer les propriétés antibuée, les échantillons ont été placés dans une chambre froide une heure à une température de -18°C , puis les échantillons ont été soudainement exposés à l'air ambiant. Le choc thermique permet d'avoir de bonnes conditions de formation de gouttes d'humidité. En effet, au contact de l'échantillon froid, l'humidité de l'air se condense sur l'échantillon, formant des gouttelettes dans le cas d'une faible énergie de surface.

Comme on peut le voir sur la Figure IV-10, seul le substrat recouvert du revêtement antibuée complet (PC/organique/inorganique/organique/PEMA/PVA), présente une surface exempte de buée.

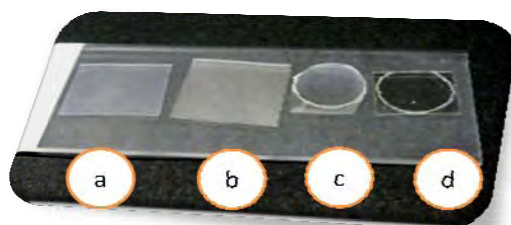


Figure V-10 : Photographie des échantillons (a) PC vierge (b) PC/organique/inorganique/organique (c) PC/organique/inorganique/organique/PEMA (d) PC/organique/inorganique/organique/PEMA/PVA

Pour avoir une meilleure évaluation et une mesure quantitative des propriétés antibuées, un test a été effectué suivant la procédure ASTM (AS F656-06, Spécifications Standards pour lunettes et Masques de Skieur [213]. Brièvement, ce test consiste à exposer l'échantillon à analyser à une atmosphère humide et à mesurer le coefficient de transmission d'un faisceau lumineux à travers l'échantillon pour une longueur d'onde de 595 nm. Les résultats de ce test montrent que la transmission du film PC recouvert du revêtement antibuée atteint 60%, au lieu de 10% seulement pour l'échantillon de PC vierge, prouvant ainsi l'intérêt du revêtement choisi.

V.Conclusion

La DTPA en défilement permet de réaliser, sur de grandes surfaces, des couches homogènes possédant des propriétés (chimiques, optiques, barrières...) contrôlées. Les éventuels gradients de

compositions observés en statique, en fonction du temps de résidence, induisent des gradients de composition en profondeur, permettant l'obtention éventuelle de couches à gradients de propriétés qui peuvent présenter un intérêt pour certaines applications.

En ce qui concerne les applications, deux exemples ont été brièvement étudiés et présentés : d'une part les multicouches à vocation barrière, et d'autre part l'intégration de la couche organique azotée dans la réalisation de films anti-buées. Dans aucun des deux cas étudiés les couches déposées par DTPA n'ont été optimisées pour l'application, l'objectif étant simplement de montrer la faisabilité et le potentiel du procédé.

Pour les performances barrières, l'étude a montré que l'épaisseur critique de la couche inorganique est de l'ordre de 50 nm, ce qui semble relié à la forte rugosité de la couche organique présente dans l'empilement, induisant des défauts dans la couche inorganique. Ainsi, un travail sur l'interface devrait permettre d'augmenter les performances. De même, la réalisation des couches à plus fortes températures de substrat permettrait probablement d'améliorer la densité des couches inorganiques à l'origine de l'effet barrière aux gaz.

Concernant la réalisation de films multicouches présentant des propriétés anti-buées, nous nous sommes basés sur la forte incorporation en azote et potentiellement en amines dans la couche organique pour assurer l'accrochage de la couche antibuée. La quantification des amines de surface par la méthode de dérivation chimique a révélé jusqu'à 3 % d'amines, ce qui correspond à des densités d'amines voisines de 2 amines.nm^{-2} , compatibles avec de nombreuses applications y compris dans le domaine des biotechnologies [108]. Ainsi, la réalisation d'un empilement antibuée sur substrat en polycarbonate a été rendu possible par la présence de cette couche aminée, et les performances obtenues sont prometteuses.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur assistés par plasmas (PECVD) homogènes à la pression atmosphérique sont étudiés depuis la fin des années 90 au laboratoire LAPLACE. La richesse bibliographique sur ce sujet est révélatrice de l'intérêt scientifique pour ces procédés qui sont une alternative aux procédés PECVD basse pression classiquement utilisés. Dans la plus part des cas, ces procédés utilisent des Décharges contrôlées par Barrière Diélectrique (DBD). Bien que ces décharges soient réalisées à pression atmosphérique, elles peuvent dans certaines conditions être parfaitement homogènes, ce qui présente un avantage certain pour le dépôt de couches minces. Ces régimes particuliers des DBD sont la Décharge de Townsend à la Pression Atmosphérique (DTPA) et la Décharge Luminescente à la Pression Atmosphérique (DLPA).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes attachés essentiellement à étudier les propriétés chimiques et structurales des dépôts de couches minces réalisées par DTPA dans une atmosphère d'azote puis par DLPA dans l'hélium. Aussi bien dans la DTPA que dans la DLPA, le même précurseur de dépôt a été utilisé, l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Sa structure moléculaire complexe (formule $\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$) permet l'obtention de films inorganiques d'oxyde de silicium et de polymères plasma organosiliciés, ce qui permet également de réaliser aisément des multicouches d'alternance organique/inorganique.

Il a s'agit dans un premier temps d'étudier la composition physico-chimique des films déposés par DTPA en mélange N_2/HMDSO et $\text{N}_2/\text{HMDSO}/\text{N}_2\text{O}$, sans défilement du substrat. Afin de faciliter les analyses, les dépôts ont tout d'abord été réalisés sur substrat de silicium. Il a été observé que, comme à basse pression, il est possible de modifier drastiquement la composition chimique des dépôts en faisant varier le mélange gazeux (rapport $[\text{N}_2\text{O}]/[\text{HMDSO}]$).

Dans le cas des plasmas de mélange N_2/HMDSO , les analyses chimiques par FTIR et XPS montrent que les films obtenus sont des polymères plasma de formule $\alpha\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$ inhomogènes en fonction du temps de résidence du gaz dans la décharge. Ces changements de composition sont attribués à la coexistence de deux mécanismes cinétiques différents. D'une part, on observe une consommation de la molécule HMDSO, qui conduit à une diminution de la fréquence des fonctions Si-O et Si-C directement issues de la molécule initiale. D'autre part, on observe une augmentation des fonctions azotées et des fonctions issues de réactions secondaires, amplifiée par la faible désorption à pression atmosphérique des espèces volatiles.

Dans le mélange $\text{N}_2/\text{HMDSO}/\text{N}_2\text{O}$, la disparition des émissions HIR, corrélée à l'apparition des émissions du système NO_γ , montre que le métastable $\text{N}_2(\text{A}_3\Sigma_u^+)$ participe à la dissociation du N_2O , ainsi qu'à l'excitation du NO. Les analyses XPS et FTIR, ont révélé que les films obtenus sont, en tout point, des silices amorphes hydrogénées de formule $\alpha\text{-SiO}_{2,2}\text{:H}$. Comparativement à la silice thermique, ces films présentent un excès en oxygène qui s'explique par la présence de liaisons Si-OH visibles par spectroscopie d'absorption FTIR (la concentration d'hydrogène dans la couche a été estimée à 13%). Il est également intéressant de noter que bien que la décharge soit réalisée majoritairement dans de l'azote, il n'y a aucune trace d'azote dans les dépôts réalisés. Sur le plan structural, les couches réalisées présentent des propriétés très proches de l'oxyde thermique, et ce

quelque-soit le temps de résidence du gaz dans la décharge. Enfin, les couches présentent une densité de l'ordre de 2.2, un indice de réfraction égal à 1.42 et leurs propriétés mécaniques révèlent une dureté et une déformation élastique constantes respectivement égales à 5GPa et 53.3GPa.

Pour finir, une étude de l'effet d'un traitement thermique sur les films obtenus par DTPA a été effectuée. Un réarrangement structural et une modification de la composition chimique très importante a pu être observé pour la couche organique. Il est intéressant de noter que les impuretés disparaissent pour des températures de recuit relativement faibles ($\sim 50^\circ\text{C}$), ce qui laisse supposer qu'un léger chauffage du substrat au cours de la croissance de la couche permettrait de diminuer fortement la quantité des défauts présents.

Dans un second temps nous nous sommes concentrés sur l'étude des films déposés par DLPA, sans défilement du substrat. Dans l'hélium, l'introduction d'un wafer de silicium déstabilisant complètement la décharge, les dépôts ont été réalisés sur des substrats isolant (verre et polymère).

Dans le mélange He/HMDSO, un nombre important d'espèces émissives a été identifiées, et tout particulièrement des espèces ioniques. Des analyses ATR-FTIR et XPS, ont mis en évidence une couche polymérique de type $\text{a-SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$, similaire aux dépôts d'HMDSO obtenus en basse pression. Une proportion non négligeable d'éléments azotés a également été mis en évidence dans les films. Cette incorporation est intimement liée à la formation de N_2^+ par ionisation Penning.

Dans le mélange He/HMDSO/ N_2O , la spectroscopie d'émission optique a mis en évidence l'émission d'espèces liées au protoxyde d'azote (N_2^+ , NO, N_2O^+). Les analyses XPS et ATR-FTIR ont montré la persistance de marqueurs carbonés et azotés pour les faibles temps de résidence. Seul le remplacement de l'espèce oxydante N_2O par O_2 a permis le dépôt d'une couche dépourvue de type $\text{a-SiO}_{2.2}\text{:H}$ pour des énergies par molécule de HMDSO similaire au cas de la DTPA ($6\text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$).

Pour terminer ce chapitre, une discussion a été proposée afin de mieux comprendre les mécanismes de dépôt associés à la DTPA et à la DLPA. Dans l'azote, les métastables $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ et les espèces oxydantes NO et O permettent une série de dissociation radicalaire, tout le long du transport lent des espèces vers la surface. Dans l'hélium, les métastables assurent une dissociation radicalaire et ionique. Les ions ainsi créés vont ainsi être attirés rapidement vers la surface, limitant ainsi les réactions en volume. Pour expliquer la meilleure inorganicité des dépôts obtenus en mélange He/HMDSO/ O_2 par rapport à ceux obtenus en He/HMDSO/ N_2O , nous avons suggéré la production de NO dans le mélange He/HMDSO/ N_2O , oxydant moins efficace que l'O.

Ainsi, cette étude a permis une meilleure compréhension des couches minces réalisées par DBD homogènes à la pression atmosphérique (DTPA et DLPA). Cependant, un des principaux intérêts d'utiliser une DBD est de pouvoir réaliser un dépôt homogène sur de grandes surfaces en déplaçant le substrat dans la zone de décharge. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié deux applications potentielles en nous focalisant plus particulièrement sur la réalisation de multicouches. Pour cela, un système de défilement du substrat a été mis en place.

Afin d'illustrer l'utilisation des multicouches, deux applications ont été présentées. Premièrement, nous avons cherché à réaliser des couches barrières aux gaz des couches sur des films de polyéthylène téréphtalate (PET), film traditionnellement utilisé dans ce type d'application. Les analyses effectuées (analyses physico-chimiques et mesures des performances barrières) ont montré

que sans couche mince $\alpha\text{-SiO}_x\text{:H}$, l'OTR d'un film PET vaut $30 \text{ cm}^{-3}.\text{m}^{-2}.\text{24h}^{-1}$. L'ajout d'une couche siliciée de faible épaisseur n'apporte aucune amélioration du pouvoir barrière. Puis le pouvoir barrière augmente fortement lorsque l'épaisseur de la couche atteint 50 nm : c'est l'épaisseur critique pour ce procédé. Ainsi, pour les épaisseurs au-delà de 50 nm, l'OTR ne semble plus évoluer et se situe autour de $3 \text{ cm}^{-3}.\text{m}^{-2}.\text{24h}^{-1}$, ce qui représente un facteur d'amélioration barrière (BIF) de 10. Afin d'atteindre des propriétés barrières plus importantes, la solution utilisée a été de réaliser un dépôt multicouches (organique/inorganique). L'idée est d'éviter de propager les défauts sur toute l'épaisseur du dépôt. Dans ce cas, le meilleur facteur d'amélioration barrière obtenu dans le cas de la DTPA est un BIF de 30 pour une multicouche composée de 5 couches inorganiques.

La seconde application concerne la réalisation de films multicouches rigides à vocation optique, présentant des propriétés antibuées. La quantification des amines de surface par la méthode de dérivation chimique a révélé jusqu'à 3 % d'amines dans la couche organique générée par DTPA, soit des densités d'amines avoisinant $2 \text{ amines}.\text{nm}^{-2}$. Cette densité d'amines s'est avérée suffisante pour permettre le greffage ultérieur d'un revêtement polymère antibuée développé par le Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces à Québec. Les tests réalisés en atmosphère humide ont ainsi révélé que la transmission du film PC recouvert du revêtement antibuée atteint 60%, au lieu de 10% sans.

Concernant les perspectives associées à ces travaux de thèse, il est primordial de continuer l'étude des mécanismes de transport des espèces vers les surfaces à pression atmosphérique. En effet, au cours de ces travaux, nous avons posé de nombreuses hypothèses sur la contribution importante des espèces chargées au dépôt, en particulier sans gaz oxydant. Différentes expériences pourraient être réalisées afin de conforter ces hypothèses. On peut en particulier penser à la réalisation de dépôt dans la zone de post-décharge (donc sans ion). Ou encore à l'analyse par spectroscopie de masse de la phase gaz en post-décharge (afin de ne pas perturber la décharge) qui pourrait apporter des informations intéressantes sur les radicaux et les ions présents.

Lors de cette thèse, des valeurs OTR insuffisantes pour une encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère (OLEDs, cellule photovoltaïque organique etc.) ont été obtenues. Des voies intéressantes peuvent être explorées pour améliorer ces performances. Ainsi, un travail sur l'interface, à l'aide d'un traitement plasma inter-couches, devrait permettre d'augmenter les performances. Il serait également intéressant de continuer l'étude des propriétés barrières en réalisant les dépôts en utilisant un substrat chauffé. Ceci sera réalisé dans le cadre de la thèse de C. Cioarec pour encapsuler des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). De plus, dans le cadre d'une collaboration entre le LAPLACE et le CEA, des tests lithium seront effectués afin de mieux caractériser les taux de perméation de nos couches.

Concernant la réalisation de films multicouches rigides à vocation optique, cette étude a permis d'asseoir la collaboration entre le LAPLACE et le LIS. Le procédé est en phase d'optimisation, afin de permettre une industrialisation potentielle dans le domaine de la lunetterie.

Bibliographie

Bibliographie

1. Alexandrov.S and Hitchman.M-L *Chemical Vapor Deposition Enhanced by Atmospheric Pressure non-thermal non-equilibrium plasmas*. Chem. Vap. Dep., 2005. **11**: p. 457-468.
2. Li. M.W, Hu. Z, and Chen. Y, *Template directed synthesis of carbon nanowires using pulsed corona plasma at atmospheric pressure*. Thin Solid Films, 2003. **435**(1-2): p. 116-119.
3. Kanazawa. S , et al., *Stable glow plasma at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1988. **21**: p. 838-840.
4. Thyen.R, Weber.A, and Klages.C-P, *Plasma-enhanced chemical vapour deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure* surf. Coat. Tech., 1997. **97**: p. 426-437.
5. Kogelschatz. U, *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**: p. 1-46
6. Siemens.W, *Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen*. Poggendor's Ann. Phys. Chem, 1857. **102**: p. 66122.
7. Buss.K, *Die elektrodenlose Entladung nach Messung mit dem Kathodenoszillographen*. Arch. Elektotech, 1932. **56**: p. 261-2652.
8. Borra. J.P, *Nucleation and aerosol procesing in atmospheric pressure electrical discharges : powders production, coatings and filtration*. J.Phys. D: Appl.Phys., 2006. **39**: p. 19-54.
9. Odic. E, *The effects on plasma chemical reaction : application to VOC removal in electrical discharge for environmental purposes*. ed E M Van Veldhuizen (New York : NOVA Science Publishers), 2000: p. 279-312.
10. Gibalov. V.I and Pietsch. G.J, *Development of gas surface DBD*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2000. **33**(2618-2636).
11. Kogelschatz. U, *DBD : history, physics and industrial*. Plasma Chem. Process, 2003. **23**(1-46).
12. Schimdt-Szalowski. K, et al., *PECVD of SiO₂ thin films at atmospheric pressure by discharges stabilized with dielectric barrier*. J. Chem. Vap. Deposition, 1998. **6**: p. 183.
13. Schmidt-Szalowski.K, et al., *Thin films deposition from hexamethyldisiloxane and hexamethyldisilazane under Dielectric-Barrier-Discharge (DBD) conditions*. Plasmas and Polymers, 2001. **5**: p. 173-190.
14. Sonnenfeld. A, et al., *Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure - A Comparison*. Plasmas Polymers, 2001. **6**: p. 237-266.
15. Höckerk.H *Plasma treatment of textile fibers*. Pure Appl. Chem, 2002. **74**: p. 423-427.
16. Becker. K.H, et al., *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure* Series in Plasma Physics, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, ISBN, 2005. **0-7503-0962-8**.
17. ALDYNE. [en ligne] : disponible sur : <http://www.airliquide.com/fr/transformation-des-plastiques/l-offre-aldyne/aldyne-en-bref.html>. [cited.
18. Air_Liquide. [en ligne] : disponible sur : <http://www.france.airliquide.com/>. [cited.
19. SOFTAL. [en ligne] : disponible sur : <http://www.softal.de/content/en/001start.php>. [cited.
20. BottleDyne. [en ligne] : disponible sur : <http://www.3dtllc.com/bottledyne.html>. [cited.
21. Engel.V, 1933.
22. Bartnikas.R *Note on discharges in helium under a.c. conditions*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1968: p. 659-661.
23. Okazaki.S, 1987.
24. Okazaki.S, et al., *Apparence of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using 50Hz source*. J. Phys. D: Appl. Phys. , 1993. **26**: p. 889-892.
25. Massines.F, Mayoux.C, and Ségur.P, *Proc. 10 th Int . Conf . Gas Disch. And Appl.*, Swansea, 1992: p. 730.

26. Massines.F and Gouda.G, *A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1998. **31**: p. 3411-3420.
27. Massines.F, Messoudi.R, and Mayoux.C, *Plasmas and Polymers*, 1998. **3**: p. 43.
28. Gherardi.N and Massines.N, *IEEE Trans. Plasma Sci*, 2001. **29**: p. 536.
29. Massines.F, et al., *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure : diagnostics and modelling*. surf. Coat. Tech., 2003. **8**: p. 174-175.
30. Naudé.N, et al., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2005. **38**: p. 530.
31. Massines.F, et al., *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. J. Appl. Phys. , 1997. **83**.
32. Massines.F, et al., *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*. J. Appl. Phys., 1998. **83**(6): p. 2950.
33. Roth, J.-R., *Phys. Plasmas*, 2003. **10**(5).
34. Kanazawa. S , et al., *Glow plasma treatment at atmospheric pressure for surface modification and film deposition*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 1989. **37-38**: p. 842-845.
35. Gherardi.N, Martin.S, and Massines.F, *A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier controlled discharge at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2000. **33**: p. 104-108.
36. Wagner. H-E, et al., *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*. Vacuum, 2003. **71**: p. 417-436.
37. Sergei. E, Alexandrov. S, and Hitchman. M-L, *Chemical Vapor Deposition Enhanced by Atmospheric Pressure Non-thermal Non-equilibrium Plasmas*. Chem. Vap. Deposition 2005. **11**: p. 457-468
38. Donohoe. K.G and Wydeven. T, *Proc. 4th Intern. Symp. On plasma Chemistry* (Eds : S. Veprék, J. Hertz), University of Zurich, Zurich, 1979: p. 765.
39. Prat. R, et al., *Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge*. Polymer, 2000. **41**: p. 7355-7360.
40. DowCorning, [en ligne] : disponible sur : <http://www.dowcorning.com/>.
41. Goodwin. A, et al., *Atmospheric pressure liquid deposition - a new route to high performance coating*. Proc. Intern. Symp. High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry HAKONE VIII, Estonia, 2002: p. 441.
42. Sawada.Y, Ogawa.S, and Kogoma.M, *Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1995. **28**: p. 1661-1669.
43. Martin.S, et al., *Atmospheric pressure PECVD of silicon based coatings using a glow dielectric barrier discharge* surf. Coat. Tech., 2004. **177**: p. 693-698.
44. Massines.F, et al., *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*. Surface and Coatings Technology, 2001. **200**(5-6): p. 1855-1861.
45. Hae-Ryong. L, Duk-jae. K, and Keun-Ho. L, *Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique*. Surface and Coatings Technology 2001. **142-144** p. 468-472.
46. Foest.R, et al., *Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition*. Surf. Coat. Tech., 2003. **163**: p. 323-330.
47. Ward. L-J, et al., *Atmospheric Pressure Glow Discharge Deposition of Polysiloxane and SiO_x Films*. Langmuir, 2003. **19**: p. 2110-2114
48. Trunec. D, Navrátil. Z, and Cech. J, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2004. **37**: p. 2112-2120.
49. Trunec. D, et al., *Deposition of thin films at higher substrate temperatures in atmospheric pressure glow discharge*. Conférence Hakone - Saga Japon, 2006.
50. Zhu. X, et al., *Open Air Deposition of SiO₂ Films by an Atmospheric Pressure Line-Shaped Plasma*. Plasma Process. Polym., 2005. **2**: p. 407-413.

51. Z. Rymuza, M.M., Z. Rzanek-Boroch, K. Schmidt-Szalowski, J. Janowska,, *The effects of deposition and test conditions on nanomechanical behaviour of ultrathin films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition process at atmospheric pressure*. Thin Solid Films 2004. **466**: p. 158-166.
52. Lee. H.R. , Kim. D.J. , and Lee. K.H. , *Anti-reflective coating for the deep coloring of PET fabrics using an atmospheric pressure plasma technique*. Surface and Coating Technology, 2001. **142-144**: p. 468-473.
53. Vangeneugden. D, et al., *Aerosol assisted plasma deposition of barrier coatings using organic inorganic sol gel precursor systems*. Chemical Vapor Deposition, 2005. **11**(11-12): p. 491-496.
54. Paulussen. S, et al., *Physical and chemical properties of hybrid barrier coatings obtained in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. J. Phys. D : Appl. Phys. , 2005. **38**(4): p. 568.
55. Kogoma. M, Tanaka. K, and Takeda.A *Powder treatments using atmospheric pressure glow plasma - silica coating of TiO₂ fine powder*. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2005. **18**(2): p. 277-80.
56. Sheel. D and Pemble. M, *Atmospheric Pressure CVD Coatings on Glass*. 4th International Conference on Coatings on Glass - ICCG, 2002.
57. Goossens. O, et al., *Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation*. Surface and Coatings Technology, 2001. **142-144**: p. 474-481.
58. Fanelli. F, Francesco. F, and d'Agostino. R, *Deposition of Hydrocarbon Films by Means of Helium-Ethylene Fed Glow Dielectric Barrier Discharges*. Plasma Process. Polym., 2005. **2**: p. 688-694.
59. Dongping. L, et al., *Deposition of diamond-like carbon films by barrier discharge plasma with 1.4 and 20 kHz power sources*. Thin Solid Films, 2002. **414**(2): p. 163-169.
60. Bruggeman, Ann. Phys., Leipzig, 1935. **24**: p. 658.
61. Alexandrov. S.E , McSporran. N, and Hitchman. M.L *Remote AP-PECVD of Silicon Dioxide Films from Hexamethyldisiloxane (HMDSO)*. Chemical Vapor Deposition, 2005. **11**(11-12): p. 481 - 490.
62. Huang. C, et al., *Investigation of atmospheric-pressure plasma deposited SiO_x films on polymeric substrates*. Thin Solid Films, 2990. **517**(18): p. 5141-5145
63. Vinogradov. I, Shakhatre. M, and Lunk. A, *Spectroscopic Diagnostics of DBD Remote Plasma in Ar/Fluorocarbon Mixtures-Correlation Between Plasma Parameters and Thin Film Properties*. Plasma Process. Polym, 2007. **4**(1): p. 797-800.
64. Acxys. [en ligne] : disponible sur : <http://www.acxys.com/>. [cited.
65. Benhalima. F, et al. *Traitement par plasma atmosphérique de polymères - Application à la résistance d'assemblages collés*. 2007 [cited.
66. Moravej. M, et al., *Plasma enhanced chemical vapour deposition of hydrogenated amorphous silicon at atmospheric pressure*. Plasma Sources Sci. Technol, 2004. **13**: p. 8-14.
67. Moravej. M and Hicks. R.F *Atmospheric plasma deposition of coating using a capacitive discharge source*. Chemical Vapor Deposition, 2005. **11**(11-12): p. 469-476.
68. Koide. M, et al., *A novel low temperature plasma generator with alumina coated electrode for open air material processing*. Thin Solid Films, 1998. **316**(65-67).
69. Schütze.A , et al., *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*. IEEE Trans. Plasma Sci, 1998. **26**(6): p. 1685-1693.
70. Technologies, S., [en ligne] : disponible sur : <http://www.surfxtechnologies.com/>.
71. Ha. H, et al., *Structure and electric properties of TiO₂ films prepared by cold plasma torch under atmospheric pressure*. Materials Science and Engineering : B, 1996. **41**(1): p. 143-147.
72. Soukup. L, et al., *Investigation of the atmospheric RF torch-barrier plasma jet for deposition of CeO_x thin films*. Surface & Coatings Technology. Surface & Coating Technology, 2003. **169-170**: p. 571-574.
73. Hopfe. V, et al., *Remote microwave PECVD for continuous, wide area coating under atmospheric pressure*. Chemical Vapor Deposition, 2005. **11**(11-12): p. 497-509.

74. Iplas, [en ligne] : disponible sur :<http://www.cyrannus.com/>.
75. Brown. M, Hayes. P, and Prangnell. P, *Charaterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric pressure non-equilibrium plasma (APNEP)*. Composites Part A 2002. **33**(10): p. 1403-1408.
76. Evju. J.K, et al., *Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic sealed devices*. Applied Physics Letters. **4**(10): p. 1668-1670.
77. Brown. M, Hayes. P, and Prangnell. P, *Charaterisation of thin silica films deposited on carbon fibre by an atmospheric pressure non-equilibrium plasma (APNEP)*. Composites 2002. **33**: p. 1403-1408.
78. F.Massines, S.I.d.d., *Plasmas froids : Génération, caractérisation et technologies*. 2004: Université de Saint-Etienne.
79. Tendero.C, et al., *Atmospheric pressure plasmas: A review* Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005. **61**(1): p. 2-30
80. Fridman. A, Chirokov. A, and Gutsol. A, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2005. **38**: p. R1-R24.
81. Raizer.Y-P, *Gas discharge Physics* Springer Verlag, 1991.
82. Meek, J.-K. and J.-D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*. Clarendon Press, 1953.
83. Massines.F, et al., *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*. Surf. Coat. Tech., 2005. **200**: p. 1855-1861.
84. Rymuza. Z, et al., *The effects of deposition and test conditions on nanomechanical behaviour of ultrathin films produced by plasma-enhanced chemical vapour deposition process at atmospheric pressure*. Thin Solid Films, 2004. **466**: p. 158-166.
85. Petit-Etienne. C, *Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion*. 2007, université Paris VI.
86. Petit-Etienne. C, et al., *Deposition of SiO_x-like thin films a mixture of HMDSO and oxygen by low pressure and DBD discharges to improve the corrosion behaviour of steel*. Plasma Process. Polym, 2007. **4**(1): p. 562-567.
87. Massines.F, Gherardi.N, and Sommer.F, *Silane-based coating on polypropylene deposited by atmospheric pressure glow discharge plasmas*. Plasma Polymers, 2000. **5**: p. 151-172.
88. Enache.I, *Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend à pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂*. 2007, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
89. Vinogradov.I, Zimmer.D, and Lunk.A, *Diagnostic of SiCOH-film-deposition in the dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*. Plasma processes and polymers, 2007. **4**: p. 435-439.
90. Vinogradov.I and Lunk.A, *Film deposition in the dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in He/O₂/HMDSO and He/N₂O/HMDSO mixtures*. Plasma processes and polymers, 2009. **6**.
91. Fornelli. A, *Deposition of SiO_x films by means of Low-Pressure and atmospheric pressure plasma processes* 2006, Thèse de l'Université de Bari: Bari.
92. Fanelli. F, et al., *SiO_x thin films deposition from organosilicon-containing feeds : low pressure vs atmospheric pressure operation*. ISPC - Bochum, Germany, 2009.
93. Raynaud.P, et al., *Plasma processes and polymers*, 2005. **2**: p. 45.
94. Magni.D, et al., *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*. J. Phys. D: Appl. Phys., 2001. **34**: p. 87.
95. France, A.L. [en ligne] : disponible sur :<http://www.france.airliquide.com/>. [cited.
96. Encyclopédie des gaz, ed. Air liquide Elsevier Science Ltd 1976.
97. Instruments, P. [en ligne] : disponible sur : <http://www.princetoninstruments.com/>. [cited.
98. Digital_Instruments, [en ligne] : disponible sur : <http://www.veeco.com/>.
99. SOPRA. [en ligne] : disponible sur :<http://www.sopra-sa.com/>. [cited.

100. Forouhi.A-R and Bloomer.I, *Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics*. Phys. Rev. B, 1986. **34**: p. 7018.
101. SPEC, [en ligne] : disponible sur : <http://www.specequipment.com/>.
102. Oliver.W-C and Pharr.G.M *an improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
103. Gherardi.N, *Physico-chimie et régimes des décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélanges azote-gaz oxydant-silane. Application à l'activation de surfaces polymères et aux dépôts*. 2001, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
104. Gherardi. N, et al., *Transition from glow silent discharge to micro discharges in nitrogen gas*. Plasma Sources Sci. Technol, 2000. **9**: p. 340-346.
105. Simek. M, et al., *Observation of the N₂ Herman infrared system in pulsed positive streamer induced emission at atmospheric pressure*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2001. **34**: p. 3185-3190.
106. Piper. L-G, *State-to-state N₂(A³Σ_u⁺) energy pooling reactions : The formation of the N₂(C³Π_u) and Herman infrared systems* J. Chem. Phys., 1988. **88**: p. 231-239.
107. Radzig. A.A and Smirnov. B.M, *Reference data on atoms, molecules and ions*. 1985: Springer series in Chemical Physics.
108. Sarra-Bournet. C, *Fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique - Amination de surface et dépôt de couches minces par un procédé de décharge par barrière diélectrique*. 2009, GÉNIE DES MINES, DE LA MÉTALLURGIE ET DES MATÉRIAUX FACULTÉ DES SCIENCES ET GÉNIES UNIVERSITÉ LAVAL: QUÉBEC.
109. Dilecce.G, et al., *CN (B²Σ⁺) formation and emission in a N₂-CH₄ atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. Plasma sources science & technology, 2008. **18**(1): p. 015010.
110. Es.Sebbar. E.t, *Etude électrique et Analyse par Fluorescence Induite par Laser des Décharges de Townsend à la Pression Atmosphérique dans N₂, N₂/N₂O et N₂/O₂*. 2007, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
111. Stöcker. H, Jundt. F, and Guillaume. G, *Toute la physique*, ed. Dunod. 1999.
112. Naudé, N. and F. Massines, *Influence of the surface conductivity on the stability of a glow dielectric barrier discharge*. IEEE Trans. Plasma Sci, 2008. **36**(4): p. 1322.
113. Savin de Larclause, I., *Dépôt organosilicié par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrat microstructures*. 2008, Université Paul Sabatier: Toulouse.
114. Michaeli. W, Fontainer. I, and Goebel. S, *Characterization of the layer growth of plasma polymerized HMDSO coating on polycarbonate*. Macromol. Mater. Eng., 2000. **284-285**(1): p. 30-34.
115. Sublet. A, *Caractérisation de décharges à barrières diélectriques armosphérique et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium*. 2007, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
116. Dennler. G, *Dépôts PECVD de composés de silicium sur polymères : étude de la première phase des dépôts*. 2002, Université Paul Sabatier: Toulouse.
117. Bellel. A, et al., *Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂*. Plasma processes and polymers, 2005. **2**: p. 586-594.
118. Vautrin-UI. C, et al., *Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma polymerised coating as primer for iron corrosion protection : influence of RF bias*. J. Mater. Chem, 2002. **12**: p. 2318-2324.
119. Starostin. S, et al., *Application of atmospheric pressure glow discharge (APGD) for deposition of thin silica-like films on polymeric webs*. 28th ICPIG, Prague, Czech Republic, 2007. **13**: p. 749-752.
120. Lamendola. R, d'Agostino. R, and Fracassi. F, *Thin film deposition from hexamethyldisiloxane fed glow discharge*. Plasma Process. Polym, 1997. **2**(3): p. 147-164.
121. Grimoldi. E, et al., *AFM and contact angle investigation of growth and structure op the pp-HMDSO thin films*. Eur . Phys. J. D, 2009. **54**: p. 165-172.
122. Wavhal.D.S , et al., *Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas*. Plasma Process. Polym, 2006. **3**(3): p. 276-287.

123. Liston. E.M, Martinu. L, and Wertheimer. M.R, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion : a critical review*. J. Adhesion Sci. Technol, 1993. **7**: p. 1091-1127.
124. Enache. I, et al., *Transport phenomena in an atmospheric pressure Townsend discharge fed by $N_2/N_2O/HMDSO$ mixtures*. Plasma Process. Polym, 2007. **4**(9): p. 806-814.
125. Sarra-Bournet.C , et al., *Deposition of functional hydrogenated amorphous carbon nitride film (α -CN:H) using C_2H_4/N_2 Townsend dielectric barrier discharge*. J. Appl. Phys., 2009. **47**: p. 22820.
126. Martin.S, *Mécanismes de croissance et propriétés de couches minces de silice hydrogénée réalisées par décharge lumineuse à la pression atmosphérique en mélange silane, protoxyde d'azote, azote*, in U.F.R PCA. 2003, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
127. Supiot, P., et al., *Growth and modification of organosilicon films in PECVD and remote afterglow reactors*. Plasma processes and polymers, 2006. **3**: p. 100-109.
128. Wojtkowiak, B. and M. Chabanel, eds. *Spectroscopie Moléculaire*. 1977, Technique et Documentation: Paris.
129. Wrobel.A-M and Wertheimer.M-R, *Plasmas deposition, Treatment and Etching of Polymers*. Academic Press, 1990: p. 163.
130. Clergeraux. R, et al., *Comparison between continuous and microwave oxygen plasma post-treatment on organosilicon plasma deposited layers*. Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): p. 3452-3460.
131. Aumaille. K , et al., *A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin $SiO_xC_yH_z$ films deposited in a helicon reactor*. Thin Solid Film, 2000. **359**(2): p. 188-196.
132. Sira.M, T. D, and Franta.D, *Deposition of organic polymers at higher substrate temperatures in atmospheric pressure glow discharge*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(1): p. 1377-1382.
133. Wavhal. D.S, Zhang.J , and S. M.L, *Investigation of gas phase species and deposition of SiO_2 films from $HMDSO/O_2$ plasmas*. Plasma Process. Polym, 2005. **3**: p. 276-287.
134. Alexander. M.R, et al., *A study of $HMDSO/O_2$ plasma deposits using a high-sensitivity and energy resolution XPS instrument: curve fitting of the $Si2p$ core level*. Applied Surface Science, 1999. **137**(1-4): p. 179-183.
135. Angleraud.B , et al., *Diamond and Related Materials* 2001. **10**: p. 1142-1146
136. Girard-Lauriault. P-L, et al., *Chemical characterisation of nitrogen-rich plasma polymer films deposited in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure*. Plasma processes and polymers, 2008. **5**: p. 631-644.
137. Truica-Marasescu. F and Wertheimer. M, *Nitrogen-Rich Plasma polymer films for biomedical applications*. Plasma Processes and Polymers, 2008. **4**: p. 44-57.
138. Tsu. D.V, Lucovsky. G, and Davidson. B.N, *Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous $SiO_r:H$ ($0 < r < 2$) alloy system* Phys. Rev. B, 1989. **40**(3): p. 1795-1805.
139. Ojeda. F, et al., *Influence of hydrogen incorporation on the structure and stoichiometry of the chemically vapor deposited silica films*. Chem. Mater, 2001. **13**(11): p. 3986-3992.
140. Souche. D, et al., *Visible and infrared ellipsometry study of ion assisted SiO_2 films*. Thin Solid Film, 1998. **313-314**: p. 676-681.
141. Nguyen.S-V , et al., *Plasma-assisted chemical vapor deposition and characterization of high quality silicon oxide films*. Thin Solid Film, 1990. **193-194**: p. 595.
142. Sen. P.N and Thorpe. M.F, *Phonons in AX_2 glasses : from molecular to band like modes*. Physical review B, 1977. **15**(8).
143. Pai. P.G, et al., Vacuum, 2003. **69**: p. 301.
144. Lucovsky. G, Manitini. M.J, and Srivastava. J.K, J. Vac. Sci. Technol. B, 1987. **5**(2).
145. Brunet-Bruneau. A, et al., J. Vac. Sci. Technol. A, 1998. **16**(4).
146. Vallée. C, *dépôt à basse température de couches minces d'oxyde de silicium élaborées en plasma oxygène/organosilicié dans un réacteur hélicon* 1999, Université de Nantes Nantes.

147. J.A. Theil, D.V.T., M.W. Watkins, G. Lucovsky, , *local bonding environments of Si-OH groups in SiO₂ deposition by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition and incorporated by postdeposition exposure to water vapor*. J. Vac. Sci. Echnol. A, 1990: p. 1374.
148. Dzhurinskii. B.F, et al., *Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1975. **20**: p. 2307-2314.
149. Paparazzo.S, Fanfoni.M, and Severini.E, *evidence of SiOH species at the surface of aged silica*. J.Vac. Sci.Technol, 1992: p. 2892-2996.
150. Nguyen.S-V , et al., *Plasma-assisted chemical vapor deposition and characterisation of hight quality silicon oxide films* Thin Solid Film, 1990. **193-194**(2): p. 595-609.
151. Martinu. L, *Plasma deposition of optical films and coatings : A review*. J.Vac. Sci.Technol, 2000. **18**(6): p. 2619.
152. Premkumar. P.A, et al., *High quality SiO₂-like layers by large area atmospheric pressure plasma enhanced CVD : deposition process studies by surface analysis* Plasma Process. Polym, 2009. **6**: p. 693-702.
153. Zajíckova, L. and L. Janca, *Plasma deposition from HMDSO and HMDSO/Oxygen mixture*. ISPC-14 session I1, Prague, 1999.
154. Benissad. N, et al., *Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*. Thin Solid Film, 2001. **384**: p. 230.
155. Yin. Z and Smith. F.W, *Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films : Experimental results and effective medium approximation analysis* Physical Review B, 1989. **42**(6): p. 3666.
156. Hanyaloglu. B.F and Aydil. E.S, *Low temperature plasma deposition of silicon nitride from silane and nitrogen plasmas*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1998. **16**(5): p. 2794-2803.
157. Maechler.L and Gherardi.N, *Deposition of dual-layer of SiO_x:H/SiO_xCyNz:H by Townsend dielectric barrier discharge*. 2009.
158. Aumaille. K, *Etude comparative des procédés de dépôt de couches minces par plasma d'organosiliciés : TEOS, HMDSO et HMDSN*. 2000, Université de Nantes: Nantes.
159. Rojas. S, Modelli. A, and Wu. W.S, *Properties of silicon dioxyde films prepared by low pressure chemical vapor deposition from tetrathylorthosilicate*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1990. **8**(6): p. 1177-1184.
160. Granier.A and Goullet.A *Dépôts de films dielectriques siliciés par plasma (PECVD), in Matériaux 2002*. 2002.
161. Benitez.F, Martinez.E, and Esteve.J, *Improvement of hardness in plasma polymerized hexaméthylidisiloxane coatings by silica-like surface modification*. Thin Solid Film, 2000. **377-378**: p. 109-114.
162. Bousquet.A, et al., *Comparison of structure and mechanical properties of SiO₂-like films deposited in O₂/HMDSO pulsed and continuous plasmas*. Surface and Coating Technology, 2006. **200**: p. 6517-6521
163. Bayne.M-A, Kurokawa.Z, and Moss.M-W, *Microhardness and other properties of hydrogenated amorphous silicon carbide thin films formed by plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 1983. **107**: p. 201,206.
164. Fracassi.F , et al., *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*. surface and Coating Technology. **174-175**: p. 107-111.
165. Sira.M and Trunec.D, *Deposition of organic polymers at higher substrate temperatures in atmospheric pressure glow discharge*.
166. Creatore. M, et al., *Optical and chemical characterization of expanding thermal plasma-deposited carbon-containing silicon dioxyde-like films*. Thin Solid Film, 2008. **516**: p. 8547-8553.
167. IACONA.F, FRANZO. G, and SPINELLA.C *Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals*. Journal of Applied Physics, 2000. **87**(3): p. 1295-1303.
168. Selamoglu, N., A.-J. Mucha, and D.-L. Flamm, J.Vac. Sci.Technol, 1989. **7**: p. 1345.

169. Selamoglu.N , Mucha. A-J , and Flamm. D-L *Silicon oxide deposition from tetraethoxysilane in a radio frequency downstream reactor : Mechanisms and step coverage*. J.Vac. Sci.Technol, 1989. **6**: p. 1345.
170. Gunde. M.K *Vibrational modes in amorphous silicon dioxide*. Elsevier Science Physica B, 2000(292): p. 286-295.
171. Ricard. A, Décomps. Ph, and Massines. F, *Kinetics of radiative species in helium pulsed discharge at atmospheric pressure* Surface and Coating Technology 1999. **112**: p. 1-4.
172. Koleva. I, et al., *On line-ratio analysis for helium–argon microwave discharges*. J. Appl. Phys, 2005. **97**: p. 043302.
173. Chang. R.S.F, Setser. D.W , and Taylor. G.W *Assignment of rate constant to exit channels from quenching of the He(2^3S) metastable atoms*. Chemical Physics, 1978. **25**: p. 291-214.
174. De Benedictis. S and Dilecce. G, *Laser induced fluorescence measurements of He(2^3S) decay in He- N_2/O_2 pulsed RF discharges : Penning ionization*. J. Phys. D : Appl. Phys., 1995. **28**: p. 2067-2076.
175. Taylor. G.W, Dowdy. J, and Bieri. M, *Determination of moisture and trace impurities in helium by He(2^3S) flowing afterglow*. Analytica chimica Acta, 1980. **136**: p. 277-284.
176. Gudmundsson. J.T, et al., *Electronegativity of low pressure high density oxygen discharges*. J. Phys. D : Appl. Phys., 2000. **34**: p. 1100-1109.
177. Piper. L.G and Clyne. A.A *Determination of the translational energy of O(3_s^3S) excited in the dissociative excitation of O₂ and NO by He*(2^3S)*. Chemical Physics, 1981. **63**: p. 77-83.
178. Poon. C and Mayer. P.M, *Should a Franck-Condon or a curve crossing picture be applied to ion target collisional activation? a study of keV CO₂⁺/He collisions by emission spectroscopy*. J Am Soc Mass Spectrom, 2008. **19**: p. 1551-1558.
179. Decomps. P, *Etude d'une décharge luminescente à la pression atmosphérique - application au traitement de surfaces isolantes*, in U.F.R PCA. 1996, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
180. Poenariu.V, WertheimerM, and Bartnikas.R, *Spectroscopic diagnostics of atmospheric pressure helium dielectric barrier discharges in divergent fields*. Plasma processes and polymers, 2006. **3**: p. 17-19.
181. Richmond. G, et al., *Collision-Partner dependence of energy transfer between the CH A₂Δ and B₂Σ⁻ states*. J. Phys. Chem. A, 2005. **109**: p. 542-553.
182. Tsuji.M , et al., *Dissociative excitation of CH₄ by collisions with helium active species*. J. Chem. Phys, 1991. **94**(1): p. 277-282.
183. Taeib.G and Broida. H-P *Neutral and ionic emission from collisionally excited additives to an helium afterglow*. Chemical Physics, 1977. **21**: p. 313-316.
184. Johnsen.R , et al., *Spectroscopic emissions from the recombination of the N₂O⁺, N₂OH⁺/HN₂O⁺, CO₂⁺, CO₂H⁺, HCO⁺/COH⁺, H₂O⁺, NO₂⁺, HNO⁺, and lif measurements of the H atom yield from H₃⁺*.
185. Tsuji.M and Maier. J-P *Emission spectra of N₂O⁺ (A²Σ⁺- X²Π), CS₂⁺ (A²Π_u- X²Π_g) and ICN⁺ (A²Σ⁺- X²Π) excited by penning ionization in low pressure neon and helium afterglows*. Chemical Physics 1988. **126**: p. 435-440.
186. Granier.A, et al., *Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition*. Plasma sources science & technology, 2003. **12**: p. 89-96
187. Pearse. R-W-B and Gaydon. A-G, *The identification of molecular spectra 4th edn*. 1976.
188. Zenasni. A, *Couches à faibles permittivités dielectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciés - identification et étude des paramètres contrôlant la permittivité*. 2003, Université Toulouse III - Paul Sabatier: Toulouse.
189. Peterson. J.R, et al., *Dissociative recombination and excitation of N²⁺ : Cross sections and product branching ratios*. J. Chem. Phys., 1998. **108**: p. 1978.
190. Basner. R, et al., *Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane*. Int. J. Of Mass Spec, 1998. **176**: p. 245-252.
191. Kline. L.E, et al., *IEEE Transactions on Plasma Science* 1991. **19**: p. 278.

192. Kossyi, *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*. Plasma Sources Sci. Technol, 1992. **1**: p. 207-220.
193. Ubrig. J, *Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD*, in *Physique*. 2007, Ecole Polytechnique.
194. Leterrier. Y, *Durability of nanosized oxygen-barrier coating on polymers*. Progress in Materials Science, 2002. **48**(1): p. 1-55.
195. Paulussen. S, et al., *Plasma polymerization of hybrid organic-inorganic monomers in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*. surface and Coating Technology, 2005. **200**(1-4): p. 672-675.
196. Dennler. G, et al., *A new encapsulation solution for flexible organic solar cells*. Thin Solid Film, 2006. **511**: p. 349-353.
197. Bichler. C, et al., *The substrate barrier film interface in thin film barrier film coating*. Surf Coating Technol, 1997. **97**.
198. Chatham. H, *Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates*. Surf Coating Technol, 1994. **78**: p. 1-9.
199. Johansson. K-S, *Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion*, ed. K.L. Mittal. 2000, Utrecht.
200. Creatore. M , Palumbo. F , and d'agostino. R *RF plasma deposition of SiO₂-like films : plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation*. surf. Coat. Tech., 2008. **142**: p. 163-168.
201. Swaraj. P, *Process for improving the hydrophilic properties on polymer surfaces*, in *US Patent*. 1993, PP Polymer AB(SE): U.S.A.
202. Haga, M., Y. Onisawa, and K. Shimizu, *Plastic lenses and method of producing the same*, in *US Patent*. 1999, Daicel Abosisangyo Co., Ltd. (Hyogo, JP): USA.
203. Laurin, B.L., *Abrasion and antifog-resistant optical element*, in *US Patent*. 1978, American Optical Corporation (MA, USA): US.
204. Song, J.C., *Transparent anti-fog coating*, in *US Patent*. 1998, Arkwright, Incorporated (Fiskeville, RI): USA.
205. Kruger, A.A. and P. Chartier, *Anti-fogging coating composition, product coated with said composition for preparation of said product*, in *US Patent*. 1996, Saint-Gobain Vitrage (France): US.
206. Oshibe, Y., et al., *Anti-fogging resin film-forming composition*, in *US Patent*. 1993, Nippon Oil and Fats Company, Limited (JP): USA.
207. Creasy, W.S., *Transparent anti-fog coating compositions*, in *US Patent*. 1984, Hydromer Inc. (NJ - USA): USA.
208. Creasy, W.S., *Hydrophilic polyvinylbutyral alloys*, in *US Patent*. 1989, Hydromec, Inc. (NJ - USA): USA.
209. Zhang, L., et al., *Mechanically Stable Antireflection and Antifogging coatings fabricated by the layer-by-layer deposition process and postcalcination*. Lagmuir, 2008. **24**: p. 10851-10857.
210. Tricoli, A., M. Righettoni, and S.E. Pratsinis, *Rapid synthesis of anti-fogging coatings*, in *Nanotech Conference & Expo 200: An interdisciplinary integrative forum on nanotechnology, biotechnology and Microtechnology*, M. Laudon and B. Romanowich, Editors. 2009, CRC Press, Boca Raton, Fla: Houston, TX, United States. p. 192-193.
211. Moser.E, Gilliéron.D, and Henrion.G, *Durable anti-fogging effect and adhesion improvement on polymer surfaces*. 2009.
212. Chevallier.P, et al., *Ammonia RF – plasma on PTFE Surfaces: Chemical Characterization of the species created on the surface by vapor – phase chemical derivatization*. J.Phys.Chem 2001: p. 12490-12497.
213. *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA, USA, 2004, p. 145. 2004.

Annexes

Annexe A : Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR)

a) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le matériau analysé. La spectroscopie infrarouge (notée spectroscopie IR) nous a permis de déterminer l'empreinte digitale chimique de nos dépôts en nous renseignant sur la structure moléculaire des matériaux analysés. Cet outil étant le plus usité au cours de cette thèse, nous y consacrerons une section plus conséquente.

Principe

Un spectre IR se constitue par le tracé de l'absorbance d'un photon en fonction de son nombre d'onde $1/\nu$. Le nombre d'onde, unité le plus couramment utilisé en spectrométrie IR, a l'avantage d'être directement proportionnel à la fréquence et donc à l'énergie du rayonnement absorbé.

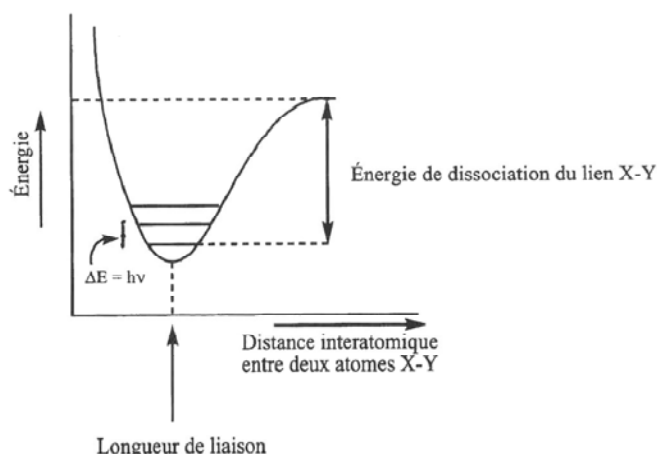


Figure 0-1 : Diagramme d'énergie de vibration d'une molécule

Le principe de la spectroscopie IR consiste à sonder la matière au moyen d'un rayonnement IR (entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) et à analyser en retour l'absorption du rayonnement émis par les molécules (Figure 0-1). Ces dernières, en réponse, se mettent à vibrer. Ce bal vibrationnel et rotationnel s'effectue dans la rigueur la plus parfaite, tabulée par la théorie des groupes.

Ces absorptions sont quantifiées. La fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force de liaison. Cette fréquence est donnée par la loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E}{h \times c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad \text{Équation 0-1}$$

Avec $\bar{\nu}$: fréquence ou nombre d'onde de vibration (cm^{-1}), λ : longueur d'onde du photon incident (cm), c : vitesse de la lumière ($2,998.10^{10}\text{ cm.s}^{-1}$), E : énergie du photon (J), h : constante de Planck ($6,6260689.10^{-34}\text{ J.s}$), c : vitesse de la lumière, f : constante de force de la liaison (dyne.cm^{-1} , $1\text{ dyne} = 10^{-4}\text{ N}$), M_x et M_y : masses (g) des atomes X et Y.

En pratique, si on considère une radiation d'intensité I_0 pénétrant une cellule d'absorption de longueur l , contenant une substance absorbante de concentration C , la radiation ressort avec une intensité I liée, entre autre, à l'absorption du milieu.

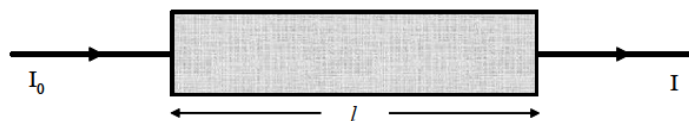


Figure 0-2 : Cellule d'absorption

On décompose la radiation sur une gamme de nombre d'onde appropriée, de ν_1 à ν_2 , et la mesure de I_0/I donne un spectre d'absorption avec les nombres d'onde des transitions excitées. Il est ainsi possible de déterminer la nature des différentes entités absorbantes.

L'absorbance A , définie par $\log_{10}(I_0/I)$, est d'après la loi de Beer-Lambert, proportionnelle à C et l , ce qui donne :

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon(\nu) \cdot C \cdot l \quad \text{Équation 0-2}$$

On notera que seules les vibrations traduisant une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à une absorption IR.

Modes de vibrations

Une molécule, selon ses degrés de liberté et de l'onde excitatrice peut absorber une certaine quantité d'énergie et la transformer en mouvement. Il existe donc, pour une molécule donnée, plusieurs modes de vibrations correspondant à des fréquences caractéristiques données.

Ces vibrations peuvent être classées suivant deux catégories :

- les vibrations d'élongation (Stretching) (Tableau 0-1) : ces vibrations correspondent à une variation de la distance interatomique dans l'axe de la liaison entre les atomes. Lorsqu'elles intéressent trois atomes, elles peuvent être de 2 natures différentes :
 - élongation symétrique (symmetrical stretching) ν_s
 - élongation asymétrique (asymmetrical stretching) ν_{as} (présentent dans la zone du spectre IR de 4000 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} , elle nécessite plus d'énergie que la vibration symétrique)

Les vibrations de déformations (bending) (Tableau 0-1). Ces vibrations sont caractérisées par une modification de l'angle entre les deux liaisons. Elles sont plus faibles que celles d'élongations, mais plus nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins.

On distingue 4 types de vibrations de déformations :

- Rotation (rocking) ρ
- Cisaillement (bending) δ

- Balancement (wagging) ω
- Torsion (twisting) τ
-

Tableau 0-1 : Modes de vibrations

élongation symétrique	élongation antisymétrique	Cisaillement	Rotation	Balancement	Torsion
Symmetrical stretching	Antisymmetrical stretching	Bending	Rocking	Wagging	Twisting
ν_s	ν_{as}	δ	ρ	ω	τ

Annexe B : Spectroscopie Ellipsométrique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique basée sur le changement de polarisation de la lumière lors d'une réflexion en incidence optique sur une surface plane. L'indice de réfraction complexe $\bar{N}(\lambda)$ constitue une donnée intrinsèque des échantillons.

$$\bar{N}(\lambda) = \eta - i \times k \quad \text{Équation 0-1}$$

avec η : indice de réfraction, k : coefficient d'extinction

Cet indice de réfraction est mesuré indirectement via la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière incidente sur l'échantillon. Cette mesure est obtenue à l'aide d'un ellipsomètre.

Une mesure ellipsométrique pour une longueur d'onde donnée fournit deux paramètres mesurés : $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ via l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad \text{Équation 0-2}$$

avec \bar{r}_p : coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence, \bar{r}_s :

coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, $\tan(\Psi) = \frac{|\bar{r}_p|}{|\bar{r}_s|}$

: rapport des modules, Δ : différence de phase introduite par réflexion.

b) Modèles des milieux effectifs

La théorie du milieu effectif prend source dans l'équation de Clausius-Mosotti. Elle repose sur un traitement macroscopique du milieu d'étude, ce dernier étant fonction des paramètres microscopique que sont les permittivités électriques des matériaux constituant le milieu hôte. Quelques hypothèses doivent être satisfaites pour que la théorie EMA soit valide :

- les matériaux doivent être constitués des phases bien distinctes à l'échelle nanométrique, mais parfaitement homogène à l'échelle de la longueur d'onde.
- chaque matériau doit posséder une permittivité relative propre.
- le milieu doit être amorphe.

La relation de Clausius-Mosotti donne l'indice d'un milieu recevant des particules sphérique de deux matériaux différents:

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e + 2\varepsilon_m} = C_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + C_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad \text{Équation 0-3}$$

avec ε_e : permittivité relative effective du milieu avant inclusion de particules, ε_m : permittivité relative effective avant inclusion de particules, ε_1, C_1 : permittivité relative et concentration du matériau 1, ε_2, C_2 : permittivité relative et concentration du matériau 2.

A partir de cette relation, trois approximations peuvent ainsi être considérées :

- l'approximation de Lorentz-Lorenz $\varepsilon_m = 1$: suppose que le milieu hôte est constitué de deux matériaux identiques (le milieu hôte peut être considéré comme du vide)
- l'approximation de Maxwell-Garnett $\varepsilon_m = \varepsilon_1$: l'un des milieux est beaucoup plus abondant que l'autre est peut donc être considéré comme étant le milieu hôte.
- l'approximation Bruggeman $\varepsilon_m = \varepsilon_e$: les constituants de la couche (vide, SiOx...) sont traités de manière équivalente (aucune hypothèses préalable sur leurs proportions relative). La matrice ε_m devient donc la permittivité effective cherchée i.e. ε_e . L'équation 4 devient donc :

$$0 = C_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_e} + C_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_e}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_e} \quad \text{Équation 0-4}$$

Comparé aux autres variantes du modèle du milieu effectif, l'approximation de Bruggeman est bien adaptée à des mélanges de matériaux isotropes et homogènes. Pour une couche formée d'un mélange physique de matériaux, la variation relative de concentration d'un matériau revient à faire varier l'indice sur le spectre considéré et lorsque le modèle est réaliste, permet de faire coïncider les courbes calculées avec les courbes mesurées pour un matériau non totalement connu. Ainsi en faisant varier des paramètres indépendants de la longueur d'onde (épaisseurs, concentrations, angle d'incidence).

Domaine de validité du modèle et conditions :

- substrat lisse et isotrope (wafers de silicium)
- bonne connaissance préalable de la composition de l'échantillon à analyser
- couche homogène avec des épaisseurs minimales de l'ordre 100 nm. En effet la précision se dégrade pour des couches plus minces.

c) Modèle de Forouhi-Bloomer

Ce modèle est basé sur la mécanique quantique. Il considère l'absorption de photons entre une bande de valence remplie d'état électronique et une bande vide (gap de Forouhi : bande interdite notée E_g), chaque bande possédant une densité d'état variant proportionnellement à la racine de l'énergie. Il permet de déterminer le coefficient d'absorption ainsi que l'indice optique d'une couche amorphe, toutes deux fonctions de l'énergie.

$$n(E) = N_\infty + \sum \frac{B_q E + C_q}{(E - B_q)E + C_q}$$

Équation 0-5

$$k(E) = \sum \frac{A \times (E - E_g)^2}{(E - B_q)E + C_q}$$

Équation 0-6

$$\text{avec } E, \text{ l'énergie d'onde en eV et } \left| \begin{array}{l} B_q = \frac{A}{Q} \left[-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right] \\ C_q = \frac{A}{Q} \left[(E_g + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right] \\ Q = \frac{1}{2} \sqrt{4C - B^2} \end{array} \right|$$

Outre l'épaisseur de la couche, les paramètres d'ajustement sont A, B, C et E_g .

$$\text{avec } \left| \begin{array}{l} A = \text{cst} \times \left| \langle \sigma^* | x | \sigma \rangle \right| \times \gamma \\ B = 2 \times (E_{\sigma^*} - E_{\sigma}) \\ C = (E_{\sigma^*} - E_{\sigma})^2 + \frac{\hbar^2 \gamma^2}{4} \end{array} \right|$$

Domaine de validité du modèle et conditions :

- semi-conducteur amorphe et diélectrique

Annexe C : Réalisation des couches antibuées - Protocole expérimentale

Ainsi, la multicouche est déposée sur un substrat en polycarbonate (PC). La première couche est une couche organosiliciée $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$, qui assure la jonction entre le PC et la couche dure. Le revêtement dur choisi est une couche de silicium amorphe hydrogéné ($a\text{-SiO}_x\text{:H}$) déposée par DTPA, privilégiée pour sa grande énergie de surface, idéale pour le greffage fonctionnel. Pour assurer l'adhérence de la couche dure à la couche antibuée, une simple fonctionnalisation amine par plasma d'azote (DTPA) ou un dépôt d'une couche contenant des fonctions amines ($a\text{-SiO}_x\text{:NH}$) est mis en place. Ces films multicouches seront finalement transférés au LIS pour recevoir le revêtement antibuée. La caractérisation des propriétés finales (optique et mécanique) a lieu au LIS.

V-1-2. Protocole expérimentale

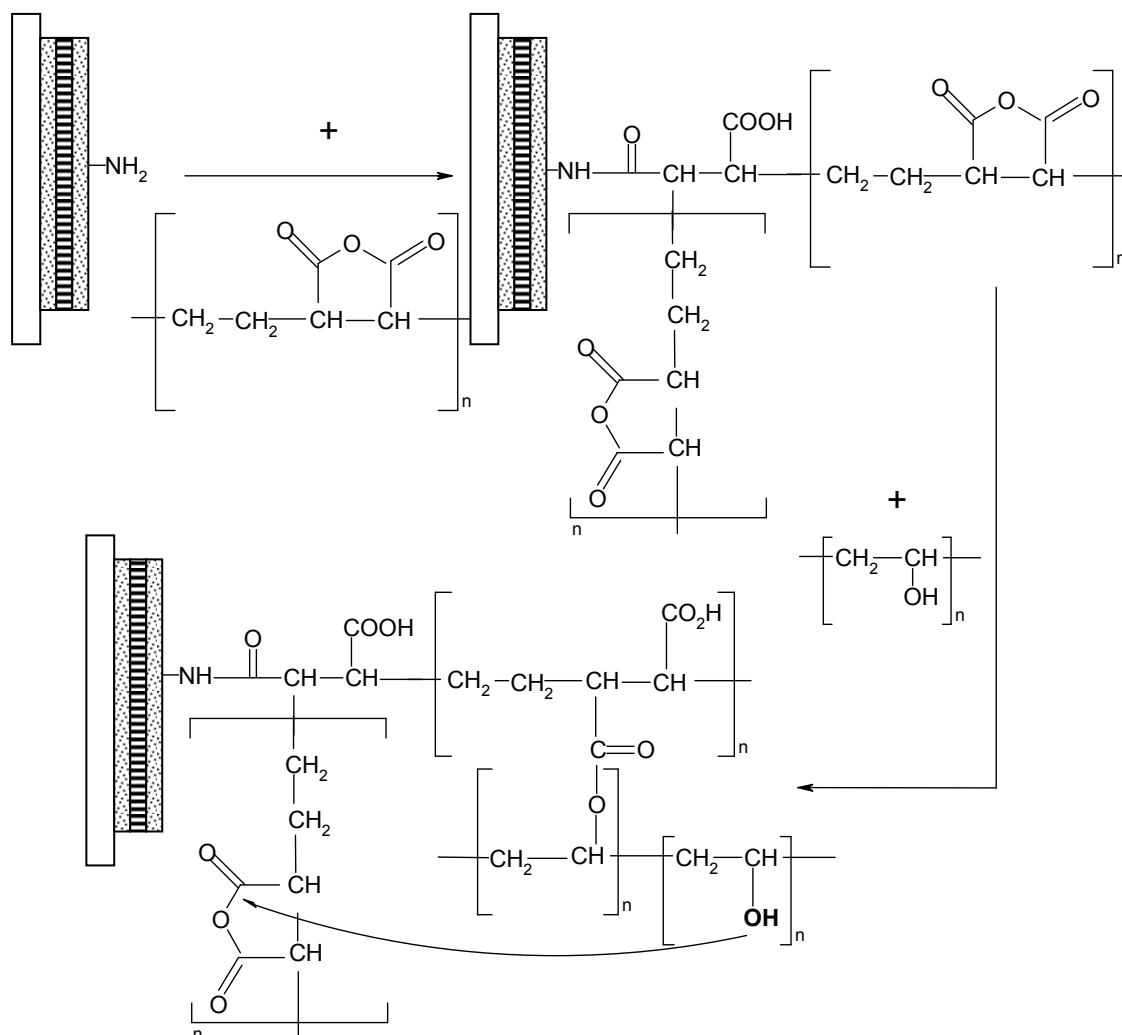


Figure 0-1 : Schéma descriptif du la multicouche antibuée

1^{ère} étape : Dépôts d'une couche organique de type $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{:H}$ sur le polycarbonate. Les résultats préliminaires ont montré que la couche inorganique directement déposés sur un substrat polymère

induit des dommages du polymère. Par conséquent, afin de protéger le polymère, une première couche organique est d'abord déposée sur le PC.

2^{ème} étape : Dépôts d'une couche inorganique de type a-SiO:H. La couche inorganique permet de limiter la diffusion des gaz à travers le revêtement multicouche, de maintenir la dureté de la multicouche et de protéger le substrat polymère de solvants organiques comme l'acétone, utilisé pour le revêtement de spin-coating.

3^{ème} étape : Dépôts d'une couche organique choisie pour ses caractéristiques intrinsèques ; elle contient naturellement des groupes amines, conditions cruciales pour le greffage de la couche suivantes.

4^{ème} étape : (optionnel) Fonctionnalisation de surface de groupements aminés par plasma N₂-H₂ obtenus à la pression atmosphérique. Cette étape optionnelle est effectuée pour essayer d'augmenter la densité d'amines sur la surface de la couche organique.

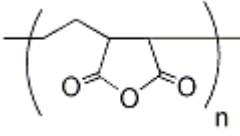
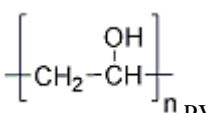
5^{ème} étape : Dépôt du polyanhydride PEMA sur la surface aminée par spin-coating. Ce polyanhydride assure l'adhérence de la couche suivante.

6^{ème} étape : Dépôt du polyalcool PVA sur la surface greffée polyanhydride par spin-coating. Il est bien connu que le facteur clé de la formation d'humidité sur une surface est du à une énergie de surface faible. Le PVA possédant une chaîne extrémité hydrophile (fonction hydroxyle OH), au lieu de former des gouttes de brouillard, l'eau forme une pellicule sur la surface du polymère.

V-1-3. Matériels utilisés & présentation du procédés de dépôt par spin-coating

Le substrat polymérique utilisé au cours de ces travaux est un polycarbonate (PC) d'une épaisseur de 125µm de chez Goodfellow Corp.

Tableau 0-1 : Formules moléculaires du PEMA et du PVA

Produit	Concentration
Poly (éthylène-alt-maleic anhydride)  PEMA	6% acétone
Polyvinyl alcohol, 98-99% hydrolyzed  PVA 98%	1% H ₂ O

Le poly (éthylène-alt-maleic anhydride), PEMA et l'alcool de vinyle, PVA déposée par Spin-Coating présentent des concentrations respectives de 3% et 6% (Sigma-Aldrich). Quant à la quantification des amines de surface, elle est déterminée à l'aide d'une méthode mise en place par Chevallier *et al.*

[212], la dérivation chimique. Cette méthode utilise du chlorobenzaldehyde (98%) de chez Sigma Aldrich.

Brièvement, cette méthode consiste en l'utilisation d'une molécule (ici le chlorobenzaldehyde) possédant un atome absent de la surface à analyser (ici le chlore) qui a pour vertu de pouvoir se greffer facilement avec la fonctionnalité recherché (ici les amines NH_2).

$$[\% \text{NH}_2] = \frac{[\% \text{Cl}]}{(100 - 8 \times [\% \text{Cl}])} \times 100 \quad \text{Équation 0-1}$$

La quantité de Chlore est ensuite déterminée par une analyse XPS en survol, puis la quantité d'amines greffés et finalement calculée à l'aide de l'équation précédente.

Les deux solutions polymériques ont été déposées par spin-coating fonctionnant sous atmosphère ambiante. Les vitesses de rotation relative aux polymères sont présentées sur la Figure 0-2.

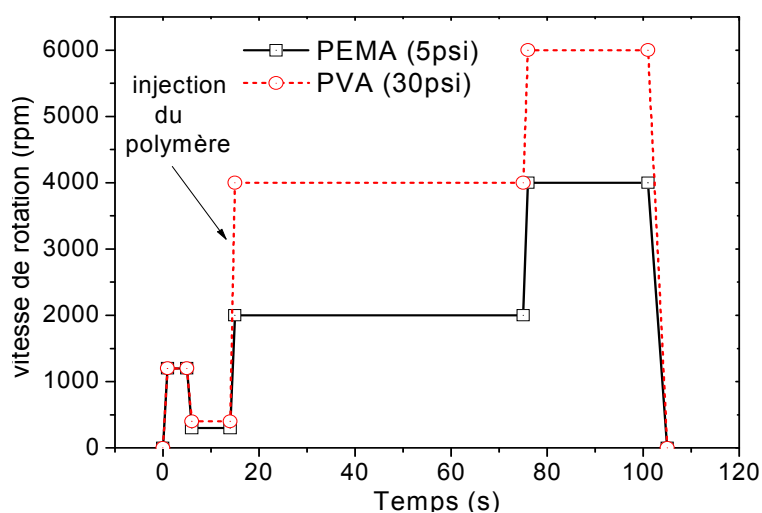


Figure 0-2 : Vitesse de rotation du Spin-coater en fonction du polymère déposé

AUTHOR: Louison MAECHLER

TITLE: Deposition of organilicon coatings by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure – Applications to multilayer films

PhD Supervisor: Nicolas GHERARDI

PhD defense: Toulouse, 25 may2010

ABSTRACT

The aim of this work is to better understand deposition processes of thin films using an atmospheric pressure cold plasma, through the synthesis of organic and inorganic materials. Two discharges are used: the Atmospheric Pressure Townsend Discharge (APTD) in nitrogen and the Atmospheric Pressure Glow Discharge (APTD) in helium. In both cases, the precursor used is hexamethyldisiloxane (HMDSO) and the oxidizing gas is nitrous oxide (N_2O). The approach consists in firstly determining the chemical and structural properties of films obtained with or without oxidant gas. After this step, a discussion is proposed on the gas-phase reaction mechanisms that may explain the obtained deposits. Finally, this work highlights some possible applications of these deposits obtained at atmospheric pressure through the realization of gas barrier multilayers and of rigid multilayers with antifog properties.

KEY WORDS

Thin film coatings, Atmospheric pressure plasma, dielectric barrier discharge, silica, multilayer, hexamethyldisiloxane, barrier layer, antifog layer

SPECIALITY: Electrical Engineering – Plasma science and Engineering

LAPLACE - Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (UMR 5213)

Université Paul Sabatier – Bat 3R3

118, route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex 09

FRANCE

AUTEUR : Louison MAECHLER

TITRE : Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge à Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique - Applications aux films multicouches

DIRECTEUR DE THESE : Nicolas GHERARDI

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Toulouse, le 25 mai 2010

RESUME

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les procédés de dépôt de couches minces par plasma à la pression atmosphérique, à travers la synthèse de matériaux organiques et inorganiques et ce à partir de deux décharges : la décharge de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA) dans l'azote, et la décharge lumineuse à la pression atmosphérique (DLPA) dans l'hélium. Dans les deux cas, le précurseur de dépôt utilisé est l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) et l'espèce oxydante, le protoxyde d'azote (N_2O). La démarche employée consiste, dans un premier temps, à déterminer les propriétés chimiques et structurales des couches obtenues. Puis une discussion est proposée sur les mécanismes réactionnels en phase gaz susceptibles d'expliquer les films déposés. Pour finir, le potentiel applicatif des dépôts obtenus à pression atmosphérique est mis en avant à travers la réalisation de multicouches aux propriétés barrières aux gaz puis de multicouches rigides aux propriétés antibuées.

MOTS-CLES

Dépôt de couches minces, plasma à la pression atmosphérique, décharges contrôlées par barrière diélectrique, silice, multicouche, hexamethyldisiloxane, couche barrière, couche antibuée

DISCIPLINE : Génie Electrique – Ingénierie des Plasmas de Décharge

LAPLACE - Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (UMR 5213)

Université Paul Sabatier – Bat 3R3

118, route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex 09

FRANCE